BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER LIPOIDE DES MALZES

VON DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN (DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE DISSERTATION

VORGELEGT VON

DIPLOMINGENIEUR HEINRICH LÜERS
AUS MÜNCHEN

REFERENT:
PROF. DR. C. J. LINTNER

KORREFERENT:
PROF. DR. ANDREAS LIPP

TAG DER ANNAHME: 1. DEZEMBER 1913

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 5. DEZEMBER 1913

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MÜNCHEN 1914
DRUCK VON CARL AUG. SEYFRIED & COMP. (C. SCHNELL)

MEINEN LIEBEN ELTERN
ZUM TAG IHRER SILBERNEN HOCHZEIT
IN DANKBARKEIT GEWIDMET!

Vorliegende Arbeit entstand im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Professor Dr. C. J. Lintner für die Anregung zu dieser Arbeit und das wohlwollende Interesse, das er stets meinen Studien entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich es nicht versäumen, auch der Brauerei zum Franziskaner-Keller Leistbräu, A.-G., für ihr bereitwilligstes Entgegenkommen bei Überlassung der benötigten Gersten- und Malzproben meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Einleitung.

Als C. J. Lintner Darrmalz zum Zwecke der Herstellung kristallisierter Saccharose mit 80%igem Alkohol extrahierte, machte er die Wahrnehmung, daß der verdünnte Alkohol namhafte Mengen fettiger Substanzen zu lösen vermochte. Diese Beobachtung ist insofern bemerkenswert, als verdünnter Alkohol nur geringe Mengen von Neutralfetten zu lösen vermag, die in Lösung gegangenen fettartigen Substanzen also der Hauptsache nach anderer Natur sein mußten.

Ebenso fand auch W. Kraft[1]) gelegentlich einer Analyse eines Hordeinpräparates, das durch Extraktion von Gerste mit 70%igem Alkohol gewonnen war, in demselben 13,4 % ätherlösliche Substanzen, die sich besonders reich an Phosphorsäure erwiesen. Aus dem Phosphorsäuregehalt des Ätherextraktes berechnet er durch Multiplikation mit dem Faktor 11,3 den Gehalt an Lecithin. Da keine näheren Untersuchungen über die Natur dieser in verdünntem Alkohol sich lösenden Substanzen vorlagen, beauftragte mich Herr Professor Dr. C. J. Lintner mit dem Studium derselben.

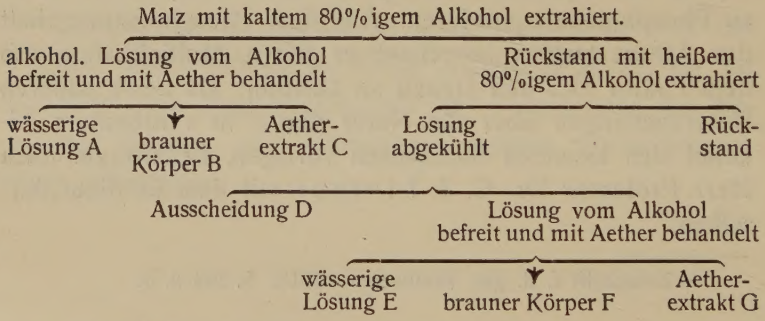
---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen: 1910. S. 193 u. ff.

Experimentelles.

Extraktion von Malz mit 80%igem Alkohol.

Ein Vorversuch ergab, daß ein heißer alkoholischer Malzextrakt beim Abkühlen einen braunen, gallertartigen Körper ausschied. Aus diesem Grunde wurde die Gesamtmenge des Malzes zunächst in der Kälte, dann auch noch in der Hitze mit 80%igem Alkohol extrahiert. Um einen Überblick über die Arbeitsweise bei der Extraktion zu geben, sei folgende kurze Tabelle der näheren Beschreibung vorangestellt.



30 kg helles feingeschrotetes Malz wurden in einem 40 Liter fassenden Milchversandgefäß in mehreren Portionen mit insgesamt 40 Liter 80%igem Alkohol bei Zimmertemperatur extrahiert. Das Gefäß war mit Rührwerk und Ansatzstutzen für einen Kühler versehen; außerdem wurde der Deckel mittels einer Gummiwulstdichtung und eines Bügelverschlusses luftdicht auf den Hals des Gefäßes gepreßt. Die Extraktion wurde in der Weise geleitet, daß tagsüber das Rührwerk durch einen Motor im Gang gehalten wurde,

während man es über Nacht dann ruhigstehen ließ, um am Morgen vor dem Pressen nochmals $^1/_2$ Stunde zu rühren. Das Abpressen geschah in einer Spindelpresse, wie sie zum Abpressen von Honig aus Wachs im Handel sind, nur bediente man sich noch eines Koliertuches. Der abgepreßte Alkohol diente zur Extraktion neuer Mengen Malzschrotes. Nach der letzten Pressung wurde er durch Faltenfilter so klar als möglich filtriert, und im Vakuum solange abdestilliert, bis Wasser in größerer Menge mit überzugehen begann.

Der Destillationsrückstand war eine braune, ölige Masse, die mit Wasser vermischt war und einen starken, angenehm aromatischen Geruch besaß.

Nach dem Erkalten wurde die ganze Masse mit Äther in einen großen Schütteltrichter gespült und vorsichtig geschüttelt. Nach einiger Zeit trennte sich ätherische und wässerige Schicht, wobei sich an der Berührungsgrenze beider ein brauner flockiger Körper ausschied.

Die wässerige Lösung A wurde samt Niederschlag B vom Äther C getrennt und noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt. Alle ätherischen Lösungen wurden vereinigt. Der braune Körper B wurde von der wässerigen Lösung A durch Filtration getrennt und mit Wasser ausgewaschen.

Nach dieser Extraktion in der Kälte wurde das ausgepreßte Malzschrot im gleichen Apparat nochmals mit 80 %igem Alkohol, der diesmal in gelindem Sieden gehalten wurde, vier Stunden lang unter dauerndem Rühren extrahiert.

Dabei entwich aus dem aufgesetzten Kühler eine geringe Menge eines übel riechenden Gases. Mit angefeuchtetem Lakmus- und Bleipapier war keinerlei Reaktion zu erhalten; auch ließ es sich nicht gewinnen durch Einleiten in verdünnte Salzsäure oder Alkohol-Äther.

Beide Lösungen hatten lediglich den Geruch des Gases angenommen, der dem der Merkaptane äußerst ähnlich war. Der Umstand, daß das Gas in dem vorzüglich wirkenden Kühler nicht mit den Alkoholdämpfen kondensiert wurde,

sondern entwich, spricht ebenfalls für einen merkaptanähnlichen Körper, da diese zum Teil auch gasförmig sind und sehr niedrige Siedepunkte haben. Jedoch war jeder Versuch, Schwefel nachzuweisen, erfolglos. Nach beendigter Extraktion wurde wie vorher in der Spindelpresse, welche diesmal mit Dampf geheizt wurde, abgepreßt und das Filtrat durch einen großen Trichter, der mit einem mit Dampf geheizten Bleirohr umwickelt war, fast siedendheiß filtriert. Den filtrierten Alkohol ließ man dann über Nacht sich abkühlen. Am andern Tag wurde er vorsichtig abgegossen und im Vakuum abdestilliert. Über Nacht hatte sich nun am Boden des Gefäßes eine dunkelbraune, gallertartige Masse D abgeschieden, die man nach dem Loslösen von den Wandungen völlig zusammenhängend wie einen Teig herausnehmen konnte.

Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren eine stark aromatische, braune, dickflüssige Masse, die von vielen braunen Körnchen durchsetzt war; ölige Bestandteile waren nicht mehr viel vorhanden, diese waren größtenteils im kalten Alkohol schon in Lösung gegangen. Die Masse wurde so, wie sie war, mit Äther im Schütteltrichter durchgeschüttelt, wobei sich eine völlig untrennbare Emulsion bildete, nur eine braune flockige Substanz blieb im untern Teil des Trichters zurück.

Die Emulsion ließ sich nur durch Zugabe von Alkohol trennen. Die wässerige Lösung E mit den braunen Ausscheidungen F wurden abgelassen und noch zweimal mit Äther extrahiert. Lösung E und Körper F wurden wie oben durch Filtration getrennt. Die wässerige Lösung schied beim Stehen an der Oberfläche nochmals eine Emulsion aus, die im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt wurde.

Es wurden nun alle wässerigen Lösungen von der kalten und heißen Extraktion vereinigt, ebenso auch alle ätherischen Extrakte und auch alle in Wasser und Äther unlöslichen braunen Substanzen.

Untersuchung der braunen Substanzen.

Alle braunen Körper hatten die gleichen Eigenschaften, weshalb sie auch vereinigt wurden.

Sie waren unlöslich in Wasser und in Äther. Auch lösten sie sich nicht in starkem Alkohol, wohl aber, wenn man den Alkohol mit etwas Wasser verdünnte. Durch Zusatz von mehr Wasser oder von konzentriertem Alkohol wurden sie aus der Lösung in Form gelber Flocken gefällt.

Sie wurden gemeinsam auf folgende Weise gereinigt:

In einer großen Reibschale wurde die Masse gründlich mit 96 %igem Alkohol verrieben und nach dem Abgießen in heißem 80%igem Alkohol gelöst. Dann wurde zur heißen Lösung unter dauerndem Rühren wieder 96-%iger Alkohol gegeben, wodurch zuerst eine milchige Trübung entstand, die sich bald zusammenballte und sich in Form einer zähen, braunen, fadenziehenden Masse zu Boden setzte. Nachdem alles wieder gefällt war, wurde der Alkohol abgegossen und versucht, die Substanz an der Luft trocknen zu lassen, was jedoch nicht gelang. Sie wurde deshalb am Wasserbad zur völligen Vertreibung des Alkohols getrocknet, wobei sie zu einer zähen Masse zerfloß, aus welcher der eingeschlossene Alkohol sehr schwer entwich. Erst nach langem Erwärmen war ein kleiner Teil an den Rändern der Schale so hart und spröde geworden, daß er sich auf einer kleinen Mühle mahlen ließ.

Das gemahlene Material hatte eine hellbraune Farbe, war geschmack- und geruchlos und gab beim Veraschen starken Geruch nach verbrennender eiweißhaltiger Substanz. Die Asche war phosphorsäurehaltig. Mit starker Schwefelsäure färbte sich die Substanz violett, ebenso beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure; auch gab sie die Millonsche- und die Xanthroproteinreaktion. Da der Phosphorgehalt vermutlich noch von Verunreinigungen herrührte, wurde die gemahlene Substanz sechs Stunden im Soxhletschen Apparat mit Äther extrahiert und danach im Vakuum getrocknet. Nach

dem Trocknen war die Substanz wahrscheinlich infolge eingetretener Koagulation und Denaturierung nur mehr äußerst schwer in 75%igem Alkohol löslich. Die Asche gab nur noch Spuren von Phosphorsäurereaktion.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab in 0,5000 Gramm getrockneter Substanz: $NH_3 = 21{,}2$ ccm H_2SO_4; 1 ccm $H_2SO_4 = 0{,}003505$ g N, also 0,074306 g N, das sind 14,86 Prozent N. Durch diesen Stickstoffgehalt und ihre sonstigen Reaktionen erweist sich die Substanz als Eiweißkörper. Durch ihre Löslichkeit in 75 %igem Alkohol muß man sie als Bynin ansprechen, jenen Eiweißkörper des Malzes, der mit dem Hordein der Gerste, dem Gliadin des Weizens und dem Zein des Maises in naher verwandtschaftlicher Beziehung steht. Aus den Untersuchungen W. Krafts (loc. cit.) geht hervor, daß Bynin und Hordein die gleichen chemischen Reaktionen geben, obwohl sie nach Osborne von verschiedener Elementarzusammensetzung sind.

Untersuchung der wässerigen Lösung.

Die wasserlöslichen Anteile von der kalten und heißen alkoholischen Malzextraktion wurden vereinigt und im Vakuum zu konzentrieren versucht. Dies war jedoch unmöglich, da bei der geringsten Druckerniedrigung ein so starkes Schäumen eintrat, daß die Flüssigkeit in die Vorlage überstieg. Es wurde daher die gesamte Flüssigkeitsmenge auf dem Wasserbad vorsichtig eingeengt, bis sie sich mit einer Haut zu überziehen begann. Beim Eindampfen hatte die Lösung einen Geruch, der völlig dem der ungehopften, heißen Bierwürze glich. Der restierende zähe Sirup war tief dunkelbraun gefärbt und besaß einen süßen, nebenbei aber auch herben Geschmack. Er hatte 25^0 Bé = 1,313 sp. Gew. = $63{,}9^0$ Balling. Zwecks Anstellung einiger Untersuchungen wurden 20 g des Sirups auf 200 ccm mit Wasser verdünnt. Die Lösung zeigte $6{,}77^0$ Balling = 1,0268 sp. Gew.

Eine kleine Menge davon wurde eingedampft und verascht; die Asche gab Phosphorsäurereaktion.

10 ccm Flüssigkeit enthielten 0,010325 g N = 1,48 % N berechnet auf Trockensubstanz.

17 ccm obiger Lösung wurden mit 1 g Phenylhydrazin und 2 g 50 %iger Essigsäure eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, das ausgeschiedene Osazon abfiltriert, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und auf Ton getrocknet. Der Schmelzpunkt des Osazons war 204°.

Dextrosazon hat einen Schmelzpunkt von 204—206°. Da außer Dextrosazon kein anderes Osazon mehr erhalten wurde, konnte von Zuckerarten nur Invertzucker und Saccharose vorliegen.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 25 ccm obiger Lösung auf 200 ccm verdünnt. Davon gaben 25 ccm im Durchschnitt 9,1590 g CuO = 0,1242 g Cu = 0,0648 g Dextrose oder auf Trockensubstanz berechnet 29,8 % Dextrose.

100 ccm der verdünnten Lösung wurden nun mit 5 ccm $\frac{n}{2}$ HCl im kochenden Wasserbad eine halbe Stunde invertiert, dann mit NaOH neutralisiert und auf 200 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser Lösung ergaben bei der Dextrosebestimmung nach Allihn im Durchschnitt 0,2097 g CuO = 0,1775 g. Cu = 0,0908 g red. Zucker, oder auf Trockensubstanz berechnet 83 % reduzierenden Zucker als Dextrose berechnet.

Die Differenz 83,4 — 29,8 = 53,6 multipliziert mit dem Faktor 0,9 ergibt den Gehalt an invertiertem Zucker, berechnet als Saccharose = 50,92 % der Trockensubstanz.

Der Rest der 6,77 % Trockensubstanz enthaltenden Lösung wurde mit Bierhefe bei 25° vergoren. Nach beendigter Gärung und Entkohlensäuerung betrug die Saccharometeranzeige 0,72° Balling = 1,0029 sp. Gew. Die vergorne Lösung wurde am Wasserbad konzentriert bis sie 4,5° Balling zeigte und davon 25 ccm mit 2 ccm Salzsäure von s = 1,125 drei Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, um vorhandene Dextrine zu invertieren. Nach der Neutralisation wurde auf

100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm die Dextrose nach Allihn bestimmt.

Im Durchschnitt ergaben sich 0,3534 g CuO = 0,2822 g Cu oder auf Trockensubstanz berechnet 51,3 % Dextrose. Multipliziert mit dem Faktor 0,9 ergibt dieser Wert 46,17 % Dextrin in der Trockensubstanz der vergornen Lösung.

Da der Sirup der Hauptsache nach aus Kohlehydraten bestand und diese die weitere Untersuchung störten, wurden sie durch eine Gärung entfernt.

Ca. 380 g des Sirups entsprechend 240 g Trockensubstanz wurden mit Wasser zu einer 10%igen Lösung verdünnt und mit 120 g Bierhefe vergoren. Die Hefe wurde abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung von Hefestoffwechselprodukten mit Bleiessig gefällt. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei allmählich ein brauner, körniger Körper ausfiel, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zum Sirup eingeengt, wobei eine Lackmuspapier stark rötende Säure von scharfem Geruch bemerkbar war. Der Sirup wurde nach dem Auflösen in wenig Wasser mit Natriumbikarbonat neutralisiert, wobei ein Salz ausfiel, das mit Schwefelsäure und Äther zerlegt wurde. Der Äther hinterließ nach dem Abdampfen die Säure als dünnen Sirup von stark saurem und brennendem Geschmack. Die Säure war mit Wasserdämpfen flüchtig und reduzierte beim Erwärmen Silbernitratlösung. Die Menge der Säure war zu gering, um sie zu identifizieren, sie dürfte jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach Ameisensäure gewesen sein, die als ein Nebenprodukt der Gärung zu betrachten ist.

Oben erwähnter brauner, körniger Körper, der sich beim Eindampfen der vergornen Lösung ausgeschieden hatte, hatte folgende Eigenschaften:

Er enthielt Blei, reduzierte stark Fehlingsche Lösung, war unlöslich in kaltem Wasser, löslich in sehr viel heißem Wasser. Beim Erhitzen im Reagierrohr entwich Furfurol. Mittels Kalium konnte auch Stickstoff nachgewiesen werden.

Der Bleigehalt betrug 40,9 % und der Stickstoffgehalt 3,17 %, was auf bleifreie Substanz umgerechnet 5,36 % ergibt. Durch nochmaliges Auskochen mit wenig heißem Wasser war der Bleigehalt auf 38,86 % gesunken.

Eine Aufschlämmung des Körpers in Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Bleisulfid abfiltriert und die Lösung eingedampft. Es blieb dabei ein Sirup von fast schwarzer Farbe und einem eigenartigen, an gebrannten Kaffee erinnernden Geruch übrig.

In der Kälte wurde der Sirup glasig und hart. Eine Entfärbung mit Tierkohle hatte keinen Erfolg, da der Körper von der Tierkohle völlig absorbiert wurde. Auf Grund seiner Eigenschaften müssen an der Zusammensetzung des Körpers kohlehydratähnliche und stickstoffhaltige Gruppen beteiligt sein. Jedoch konnte in der Literatur kein Körper mit den Eigenschaften, wie sie der unsere besitzt, gefunden werden. Nun weist aber in neuester Zeit C. J. Lintner[1]) auf eine interessante Beobachtung hin:

Es wirken nämlich Aminosäuren und Zucker bei Gegenwart von Wasser aufeinander ein unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung dunkelbraun gefärbter Substanzen, für die der Namen Melanoidine gebraucht wird. Die Reaktion vollzieht sich je nach der Temperatur verschieden rasch, bei 100° in einigen Stunden, bei 150° stürmisch und rasch. Die verschiedenen Aminosäuren reagieren verschieden rasch, auch sind Aroma und Geschmack verschieden. Die Reaktionsprodukte reduzieren Fehlingsche Lösung, geben bei Erhitzen Furfurol, enthalten Stickstoff und werden von Bleiessig teilweise gefällt.

Da nun im Malz einerseits die Zucker Dextrose, Lävulose und Saccharose, andererseits auch verschiedene Aminosäuren, welche durch den Keimungsprozeß aus dem Eiweiß der Gerste entstehen, vorhanden sind, so sind hier alle Vorbedingungen erfüllt, um das Eintreten obiger Reaktion beim Darren des Malzes zu ermöglichen.

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1912.

Als Beweis für das tatsächliche Eintreten genannter Reaktion sei folgender Versuch angeführt: Man extrahiert gequetschtes Grünmalz mit kaltem Wasser, filtriert und erwärmt die filtrierte Lösung am Wasserbad. Dabei wird das in Lösung gegangene Eiweiß koaguliert, von dem man abfiltriert. Dampft man nun die Lösung am Wasserbad ein, so bemerkt man, wie der Sirup immer dunkler wird und beim Umrühren Bläschen entweichen. Trocknet man ihn noch 2—3 Stunden bei 100°, so wird die Masse unter Dunkelbraunfärbung und Aufblähen fest und spröde und hat ein angenehmes Aroma und einen angenehmen Geschmack angenommen.

Oben erwähnter brauner Körper ist seinen Eigenschaften nach mit größter Wahrscheinlichkeit als ein Gemenge solcher Einwirkungsprodukte der Aminosäuren auf Zucker zu bezeichnen.

Mit dem Rest des noch vorhandenen Sirups wurden Versuche angestellt, die Saccharose womöglich in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Der Sirup (ca. 300 g) wurde mit 2 Liter Alkohol in kleinen Portionen gründlich durchgerieben und geknetet. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde zuerst am Wasserbad und dann noch im Vakuum getrocknet, wobei die Masse unter starkem Aufblähen und Zerreißen spröde und glasig wurde. Die trockene Masse war dunkelbraun gefärbt, hatte einen aromatischen, brotartigen Geruch und war ziemlich hygroskopisch; der Geschmack war anfangs süß, darnach bitter. In Wasser löste sich die Substanz mit dunkelbrauner Farbe auf, deren Ton dem des dunklen Bieres völlig glich. Die trockene Substanz enthielt 1,59 % N. Die wässerige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung. Um den Gehalt an noch unveränderter Aminosäure zu ermitteln, wurde 1 g Substanz in 50 ccm Wasser gelöst, mit Tierkohle schwach erwärmt und filtriert. 30 ccm des Filtrats wurden mit α-Naphtolphtalein als Indikator nach Sörensen formoltitriert und verbrauchten dabei

0,25 ccm $\frac{n}{5}$ Barytlauge. 0,25 × 2,8 ergibt 0,7 mg N in 30 ccm, also 0,00116 g in 50 ccm = 1 g Substanz; daraus der Gehalt an Amidstickstoff = 0,116 %. Es war also nur noch sehr wenig freie Aminosäure vorhanden.

Die wässerige Lösung der Substanz hatte über Nacht einen voluminösen braunen Niederschlag ausgeschieden, der abfiltriert, gründlich ausgewaschen und getrocknet wurde. Die Menge desselben betrug nur 0,8 g. Die Substanz hatte folgende Eigenschaften:

Sie löste sich bereits in ganz verdünnten Säuren leicht auf und fiel bei der Neutralisation mit Ammoniak wieder als feines Gerinnsel aus, das sich allmählich zu großen braunen Flocken zusammenballte. Unter dem Mikroskop zeigten die Flocken das typische Bild eines Gerinnsels und ließen sich von Methylviolett färben. Von einer Kristallisation war keine Spur zu erkennen. Beim Veraschen trat etwas hornartiger Geruch auf. Die Asche war stark phosphorsäurehaltig, löste sich aber nur teilweise in konzentrierter Salpetersäure. Der Rückstand blieb selbst nach längerem Kochen mit Salpetersäure ungelöst und erwies sich als Kieselsäure. Die salpetersaure Lösung des Körpers gab mit Ammoniummolybdat bereits eine gelbe Fällung, die amorph war. Leider war die Substanzmenge zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Ihrem Verhalten nach könnte man sie zur Gruppe der Nucleinsäuren rechnen, von denen einige in Getreidekeimlingen aufgefunden wurden und vielleicht durch den Abbau eines Nucleoproteids durch den Keimungsprozeß entstanden sind. Im Malz wurde eine derartige Nucleinsäure noch nicht gefunden.

Der in Alkohol lösliche Anteil des Sirups, in welchem die Saccharose enthalten sein mußte, wurde konzentriert und dann mit Tierkohle behandelt, ohne jedoch eine genügende Entfärbung zu erzielen. Um die Saccharose in reinem Zustande zu gewinnen, wurde die Lösung mit Strontiumhydroxyd in der Hitze behandelt. Das ausgeschiedene

Strontiumsaccharat wurde am Heißwassertrichter abfiltriert und mit heißer Strontianlauge ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann mit kaltem Wasser von 6—8° zerlegt, die Lösung vom ausgeschiedenen Strontiumhydroxyd getrennt und noch mit Kohlensäure saturiert. Die neutrale abfiltrierte Lösung wurde stark konzentriert und mit Alkohol versetzt. Selbst nach monatelangem Stehen hatten sich keine Kristalle ausgeschieden; es war lediglich der Alkohol verdampft und ein hellbrauner Sirup übrig geblieben. Um den Sirup doch noch zur Kristallisation zu bringen, impfte man ihm einige kleine Saccharosekriställchen ein und bewahrte ihn im Exsikkator über Chlorkalzium auf. Bereits nach einigen Tagen hatten sich mehrere sehr schöne, 1 mm große monokline Kristalle gebildet, deren Menge von Tag zu Tag wuchs, bis allmählich der ganze Sirup zu einem dichten, spröden Haufwerk von Saccharosekristallen erstarrt war.

Untersuchung der aetherischen Lösung.

Die vereinigten ätherischen Lösungen hatten eine hellgelbe Farbe und schwachgrüne Fluoreszenz. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine salbenartige, braune Substanz von schwach aromatischem Geruch übrig. Ihre Asche erwies sich reich an Phosphorsäure. Gegen Lösungsmittel verhielt sich die Substanz folgendermaßen:

Alkohol löste alles bis auf einen kleinen öligen Rest.

Petroläther vom Siedepunkt 30—50° löste alles.

Benzol und Chloroform ebenfalls.

Essigsäureäthylester löste sehr viel, ein kleiner flockiger Rest blieb zurück.

Aceton löste gut $^2/_3$ der Substanz, während ein schmieriger Rückstand blieb, der sich in Äther löste und auf Acetonzusatz in Flocken wieder ausfiel.

Da Aceton als das geeignetste Mittel zu einer Trennung der Substanz erschien, wurde zunächst eine kleinere Menge derselben mit Aceton energisch verrührt und filtriert.

Der Filterrückstand wurde in Äther gelöst und nach dem Filtrieren mit einem Überschuß an Aceton versetzt. Es fiel ein hellgelber flockiger Niederschlag aus, der sich bald zusammenballte und am Boden des Gefäßes eine hellbraune Masse von teigiger Beschaffenheit bildete, so daß man die überstehende Flüssigkeit leicht abgießen konnte. Der Rückstand wurde durch festes Kneten und Rühren mit einem Glasstab von noch eingeschlossenem Aceton möglichst befreit und im Vakuumtrockenschrank $2^1/_2$ Stunden getrocknet. Beim Herausnehmen aus dem Trockenschrank hatte die Substanz ein braunes, glasiges Aussehen, sie war jedoch derart hygroskopisch, daß sie in kürzester Zeit wieder klebrig und zerfließlich wurde.

Mit der Substanz wurden folgende orientierende Vorversuche angestellt:

Ein kleiner Teil der Substanz wurde mit Salzsäure von s = 1,125 kurze Zeit gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach der Neutralisation mit Natronlauge und Zufügen Fehlingscher Lösung trat beim Kochen Reduktion ein.

Eine Probe gab nach dem Veraschen mit Soda und Salpeter starke Phosphorsäurereaktion.

Beim Erhitzen im Glührörchen trat unter Aufblähen zunächst Schmelzen ein, wobei ein Geruch nach heißem Butterschmalz wahrzunehmen war. Bei stärkerem Erhitzen verkohlte die Substanz allmählich; an den oberen Teilen des Röhrchens schieden sich Öltröpfchen ab und zugleich trat ein unverkennbarer Geruch nach Acrolein auf.

Ein Nachweis von Stickstoff mittels Kalium fiel negativ aus, jedoch trat dabei ein deutlicher Geruch nach Trimethylamin auf.

Der Körper hatte außerdem einen eigenartigen, angenehm schmalzigen Geruch und einen süßen Geschmack. Er löste sich im Wasser kolloidal auf und fiel auf Säurezusatz wieder aus. Die wässerige Lösung gab mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat keine Phosphorsäurereaktion.

Benzol löste den Körper besonders leicht bei gelindem Erwärmen mit brauner Farbe und grünlicher Fluoreszenz auf.

Durch diese Vorversuche war die Substanz aufgebraucht. Um gleich eine größere Menge davon zu erhalten, wurde der gesamte Ätherrückstand mit Aceton behandelt. Dabei konnte man die Wahrnehmung machen, daß auf jedesmaligen Zusatz von Aceton eine Trübung und Ausflockung eintrat, die sich jedoch beim Umrühren wieder löste, so daß also die umgebende ölige Flüssigkeit ein bedeutendes Lösungsvermögen für den durch Aceton gefällten Körper besaß. Es wurde daher mit dem Acetonzusatz solange fortgefahren, bis die Fällung sich nicht mehr löste und sich auch nicht mehr vermehrte. Die Ausflockung ballte sich wie beim Vorversuch rasch zusammen und bildete an den Gefäßwandungen die braune zähe schmierige Masse, von der die überstehende Acetonlösung leicht zu dekantieren war. Die Masse wurde noch einigemale mit Aceton durchgerührt und dann unter gutem Rühren und Reiben mit einem Glasstab in Äther gelöst. Die Ätherlösung enthielt noch eine geringe Menge eines schleimigen Körpers suspendiert, der durch Sedimentation von der Lösung getrennt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde nach dem Konzentrieren wieder mit Aceton versetzt und die Fällung zwecks weiterer Reinigung abermals in Äther gelöst; dabei trat nun folgender interessante Vorgang ein: Als man das Gefäß, in dem sich die schmierige Masse befand, zur besseren Lösung mit Äther schüttelte, ging nur ein Teil derselben in Lösung, während der ungelöste Teil wahrscheinlich infolge einer entwässernden Wirkung des Äthers flockig und fast körnig wurde. Der in Äther lösliche Teil zeigte nach der Fällung mit Aceton wieder genau das gleiche Verhalten. Ein Teil war löslich, der unlösliche wurde flockig. Diese Operation wurde ungefähr 10mal wiederholt, bis zuletzt die gesamte Menge der in Aceton unlöslichen Substanz in einen flockig-körnigen Zustand übergeführt und zugleich völlig von noch anhaftenden fettigen und öligen Substanzen befreit war. Der noch eingeschlossene Äther wurde durch gelindes Erwärmen am Wasserbad entfernt, wobei die Substanz zwar heller und

etwas trockener, jedoch nicht fest wurde. Auch in der Kälte wurde sie nicht fest, sondern begann allmählich wieder zu zerfließen. Erst nach 5tägigem Verweilen im evakuierten Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid gelang es, wenn man durch rasches Zerdrücken mit einem Pistill ihre Oberfläche von Zeit zu Zeit vergrößerte, sie in einen staubtrocknen Zustand überzuführen.

Die Eigenschaften der Substanz waren die gleichen wie beim Vorversuch.

Sie hatte eine helle gelb-braune Farbe, süßen Geschmack und feinen Geruch nach erhitztem Butterschmalz. In Wasser ist sie kolloidal löslich und wird durch Säuren wieder ausgeflockt.

Mit Säuren gekocht reduziert sie nach der Neutralisation stark Fehlingsche Lösung, während sie ohne vorheriges Kochen mit Säuren Fehlingsche Lösung nicht reduziert.

Sie ist leicht löslich in Petroläther, Chloroform und Benzol, weniger in Eisessig.

Alkohol und Äther lösen die feuchte Substanz leichter als die trockene.

Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt, ebenso die ätherische durch Alkohol.

Im Aceton und Methylacetat ist die Substanz unlöslich.

Bei längerem Kochen mit stärkeren Säuren liefert sie die Furfurolreaktion mit Anilinacetatpapier.

Konz. Schwefelsäure löst die Substanz beim gelinden Erwärmen oder Zugabe von wenig Wasser mit prachtvoller himbeerroter Farbe auf. Auf mehr Wasserzusatz verschwindet die Färbung, um auf Zusatz von konz. Schwefelsäure wieder zu erscheinen.

Mit α-Naphtol und konz. Schwefelsäure liefert sie die Kohlehydratreaktion nach Molisch.

Mit Resorzin und Salzsäure erwärmt gibt sie eine schöne Rotfärbung. Löst man die Substanz in Wasser, teilt die Lösung in zwei Teile und versetzt den einen mit etwas ammoniakalischer Silbernitratlösung, so tritt eine flockige

Fällung ein. Beim Zusatz des anderen Teils löst sie sich wieder auf, um beim Erwärmen eine schöne portweinrote Färbung zu liefern.

Außerdem enthielt die Substanz Phosphor, Stickstoff, Fettsäuren und Glyzerin, welch letzteres durch das Auftreten von Acrolein beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat nachgewiesen wurde.

Um noch näheren Aufschluß über die Natur der Substanz zu erhalten, wurden folgende Versuche damit ausgeführt.

Stickstoffbestimmung: 0,8086 g Substanz lieferten nach Kjeldahl: NH_3 = 4,64 ccm; H_2SO_4; 1 ccm H_2SO_4 = 0,0035 g N, also 0,001624 g N = 2,00 % N.

Phosphorsäurebestimmung: 0,6797 g wurden mit Soda und Salpeter verascht und in der Asche nach v. Lorenz der Phosphor bestimmt; es wurden erhalten 0,3545 g Ammoniumphosphormolybdat in 30 ccm = 0,3545. 0,01439 = 0,00510 g P = 0,0170 g P in 100 ccm = 2,50 % P.

Spaltungsversuche mit verdünnten Säuren,

a) mit 6 %iger Schwefelsäure.

Ungefähr 5 g Substanz wurden mit 100 ccm 6 %iger Schwefelsäure zuerst am Wasserbad, dann auf dem Drahtnetz über freier Flamme 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei schieden sich allmählich braune fettige Massen an den Wandungen des Kolbens und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Von Zeit zu Zeit wurde mit Anilinacetatpapier mit Erfolg auf Furfurol geprüft. Nach beendigter Hydrolyse ließ man die Flüssigkeit abkühlen und filtrierte von den nun erstarrten fettigen Massen ab. Diese schmolzen bereits bei ziemlich niedriger Temperatur, bei stärkerem Erhitzen begannen sie zu sieden und verbrannten schließlich mit heller Flamme unter Verbreitung eines verbrennendem Fett ähnlichen Geruches. Mit Kalilauge erwärmt, lösten sie sich auf und gaben nach der Neutralisation mit Essigsäure auf

Zusatz von Bleiacetat einen hellen Niederschlag. Ihrem Verhalten nach waren diese braunen Massen Fettsäuren.

Im Filtrat wurde zunächst die Schwefelsäure mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat in der Hitze gefällt und vom Bariumsulfat abfiltriert. Das klare Filtrat wurde dann mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdünstet. Es blieb jedoch nur ein kleines Tröpfchen eines Öles zurück, das sich mit Anilin und Salzsäure stark rot färbte, daher hauptsächlich wohl Furfurol war.

Die bei dauernd neutraler Reaktion eingedampfte Lösung hinterließ einen braunen Sirup, der durch mehrmaliges Verreiben mit absolutem Alkohol in einen alkohol-löslichen und einen alkohol-unlöslichen Teil getrennt wurde. Der in Alkohol lösliche Teil wurde am Wasserbad völlig vom Alkohol befreit und der restierende Sirup in Wasser gelöst. Die Lösung gab stark die Kohlehydratreaktion nach Molisch und reduzierte Fehlingsche Lösung. Außerdem wurde mit Jodjodkalium nach Kjeldahl[1]) auf Cholin geprüft, wobei sich nach ungefähr einstündigem Stehen die charakteristischen kantharidenglänzenden Kristalle des Cholinperjodids ausgeschieden hatten.

Endlich wurde die Lösung noch mit essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei eine gelbbraune kristalline Ausscheidung sich bildete, welche abfiltriert und zweimal aus verdünntem, heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Das Osazon hatte den Schmelzpunkt 203° und erwies sich dadurch als Glukosazon.

Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde in Wasser gelöst und mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren mit Barytlauge in der Hitze zerlegt und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt. Das Filtrat von phosphorwolframsaurem und kohlensaurem Baryt gab die Cholinreaktion mit Jodjodkalium und wurde auch von

---

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen XIV, 411 ff.

absolut alkoholischer Platinchloridlösung in Form der für Cholinplatinchlorid charakteristischen Nadeln gefällt. Auch eine absolut alkoholische Quecksilberchloridlösung bewirkte eine weiße Fällung, eine Reaktion, die ebenfalls Cholin liefert.

Im Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag wurde nach Ausscheidung der überschüssigen Phosphorwolfram- und Schwefelsäure mit Baryt mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein Osazon erhalten, das nach einmaliger Umkristallisation einen Schmelzpunkt von 202° hatte, also wiederum Glukosazon war.

b) Mit 0,1 %iger Salzsäure.

Eine Hydrolyse mit 0,1 %iger Salzsäure wurde aus dem Grunde ausgeführt, weil anzunehmen war, daß man Gruppen, die durch die Hydrolyse mit 6 %iger Schwefelsäure bereits zerstört sein konnten, auf diese Weise schonte. 5 g Substanz wurden mit 100 ccm 0,1 %iger Salzsäure 6 Stunden lang am Wasserbad erwärmt. Der Körper löste sich allmählich auf; nach einiger Zeit schieden sich wieder braune fette Massen ab. Nach beendigter Hydrolyse filtrierte man von diesen ab und dampfte die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak ein. Den restierenden Sirup behandelte man wie bei a) mit absolutem Alkohol und verarbeitete in gleicher Weise wie oben den löslichen und unlöslichen Teil. Außer Glukosazon konnte kein anderes Osazon erhalten werden. Der Phosphorwolframsäureniederschlag lieferte nach der Zerlegung und Konzentration einen Sirup, der zum größten Teil aus Cholin bestand, jedoch in geringer Menge einen durch Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung fällbaren Körper enthielt, dessen Menge aber zu einer weiteren Untersuchung zu gering war.

Verseifungszahl: 0,7578 g Substanz wurden mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang verseift. Verbraucht wurden zur Verseifung 7,43 ccm $\frac{n}{2}$ KOH, was einer Verseifungszahl von 275 entspricht.

Untersuchung der Fettsäuren: Die von den Hydrolysen herrührenden fettigen Substanzen wurden mit Kalilauge verseift, mit Essigsäure neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. Die Bleiseifen wurden, nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther extrahiert. Die in Äther unlöslichen Bleiseifen wurden mit Salzsäure und Äther zerlegt und die Fettsäuren nach dem Verdampfen des Äthers aus Alkohol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt war 55^0 und die Verseifungszahl 208. Daraus geht hervor, daß wir es hier mit einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure zu tun haben, denn die Verseifungszahl der Palmitinsäure ist 217, die der Stearinsäure 197.

Die ätherlöslichen Bleisalze waren in viel geringerer Menge vertreten als die Äther unlöslichen. Sie wurden ebenfalls mit Salzsäure und Äther zerlegt, der Äther mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand war ein gelbes Öl, das eine Jodzahl von 98 hatte, also hauptsächlich aus Ölsäure bestand.

Die Kohlehydratkomponente.

Alle Eigenschaften der Kohlehydratkomponente lassen diese als Saccharose erscheinen, denn

1. konnte nach der Hydrolyse nur Dextrosazon gefunden werden,

2. trat erst nach der Inversion mit Salzsäure Reduktion der Fehlingschen Lösung ein,

3. spricht die Rotfärbung mit Resorzin und Salzsäure für Lävulose. Einen weiteren Beweis wird ein später behandelter Dialyseversuch bringen.

Um einen Überblick über die Größe der Saccharosekomponente zu erhalten, wurde eine quantitative Zuckerbestimmung ausgeführt. Dabei ergab sich insofern eine Schwierigkeit, als man mit der Säurekonzentration ein gewisses Maß nicht überschreiten durfte, um nicht eine Zersetzung der entstandenen Lävulose zu bewirken. Anderer-

seits durfte die Säurekonzentration auch nicht zu niedrig sein, um im Falle einer festeren Bindung der Kohlehydratgruppe diese möglichst vollkommen abzuspalten. Es wurde daher folgendermaßen verfahren.

1,3898 g Substanz wurden mit 25 ccm Wasser unter tüchtigem Schütteln gut aufquellen lassen und dann 1,5 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure zugegeben. Dabei trat wieder Ausscheidung des Körpers in Form einer Emulsion ein. Im siedenden Wasserbad wurde dann eine halbe Stunde erhitzt und darauf rasch abgekühlt, wobei eine schöne Ausflockung eintrat, von der nach dem Auffüllen auf 50 ccm leicht abfiltriert werden konnte. In je 20 ccm des Filtrats wurde der Invertzucker nach Meißl bestimmt. Im Durchschnitt wurden 0,3062 g CuO = 0,2447 g Cu erhalten, das ist in 50 ccm 0,3290 g Invertzucker = 23,7 % Invertzucker oder 22,5 % Saccharose.

Das Ergebnis obiger Untersuchungen war folgendes:

Im Aufbau des in Aceton unlöslichen Körpers sind Glyzerin, Phosphorsäure, Cholin, Fettsäuren und Saccharose beteiligt. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse muß man die Substanz zur Gruppe der „Phosphatide" rechnen. Darunter versteht man fettartige, stickstoff- und phosphorhaltige Verbindungen, deren Molekül aus Glyzerinphosphorsäure, Fettsäure und stickstoffhaltigen Gruppen zusammengesetzt ist. Sowohl im tierischen als auch im pflanzlichen Organismus fand man die Phosphatide als wichtige Zellbestandteile auf. Jedoch sind die tierischen Phosphatide weitaus eingehender untersucht als die pflanzlichen, und unter ersteren steht wiederum als best bekannter Vertreter das Lecithin an erster Stelle. Man versuchte auch aus Pflanzen „Lecithin" zu isolieren, fand aber bis jetzt noch keinen mit diesem völlig identischen Körper.[1])

---

[1]) Winterstein und Hiestand, Zeitschrift f. physiol. Chemie LIV, 1907—08, S. 288.

Vielmehr machte man die Beobachtung, daß die pflanzlichen Phosphatide in ihrem Stickstoff- und Phosphorgehalt vom reinen Lecithin oft stark abwichen und ein anderes Verhältnis vom Stickstoff zu Phosphor als 1:1, wie es dem Lecithin zukommt, besaßen. Aber auch aus dem tierischen Organismus wurden wohlcharakterisierte Verbindungen hergestellt, deren Stickstoff-Phosphorverhältnis ein anderes als 1:1 war, beispielsweise 2:1 oder 1:2 betrug. Darauf beruht auch die Einteilung der Phosphatide nach Thudichum, nämlich in Monoaminomonophosphatide, Monoaminodiphosphatide usw. je nach dem Verhältnis von N:P. Unser Phosphatid würde nach dieser Einteilung zur Gruppe der Diaminomonophosphatide gehören, da sich in ihm N:P wie 2:1,14 verhalten. Jedoch wurden bisher unter den Diaminomonophosphatiden nur gesättigte gefunden, d. h. solche, die keine ungesättigte Fettsäure enthielten, während unser Phosphatid auch eine ungesättigte Säure enthält. Von den wenigsten Phosphatiden kennt man bis jetzt aber die genaue chemische Zusammensetzung, da sich ihrer Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen, die teils auf ihrer leichten Zersetzlichkeit, teils auf ihrem Aufnahmevermögen für andere Körper beruhen. Beispielsweise werden einige Phosphatide bereits durch längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung zersetzt oder es vermag ein ätherlösliches Phosphatid durch seine Gegenwart ein anderes sonst ätherunlösliches ätherlöslich zu machen.

Was nun den Unterschied der vegetabilischen und animalischen Phosphatide anbelangt, so besteht dieser hauptsächlich darin, daß am Aufbau der ersteren fast immer noch andere Gruppen, vornehmlich Kohlehydrate, beteiligt sind. Die ersten grundlegenden Arbeiten über pflanzliche Phosphatide führten Schulze und seine Mitarbeiter aus, indem sie versuchten, auch aus Pflanzen einzelne Phosphatide des tierischen Organismus, wie Lecithin und Kephalin, zu isolieren. Eingehende Arbeiten auf diesem Gebiete verdan-

ken wir Winterstein und dessen Mitarbeitern.[1]) Sie stellten aus vielen Pflanzen und Pflanzenteilen Phosphatide dar, die in ihrem Phosphor- und Stickstoffgehalt große Verschiedenheiten aufwiesen. Sie verfuhren bei deren Herstellung meist derart, daß sie das Material, wenn notwendig, durch Schlämmen mit Wasser von der Stärke befreiten, es trockneten und nach dem Entfetten mit Äther die Phosphatide mit 95 %-igem oder eventuell mit absolutem Alkohol extrahierten. Die weitere Reinigung der Phosphatide erfolgte dann durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Aceton, Alkohol oder durch Fällung mit Chlorkadmium oder Platinchlorid. Auf diese Weise versuchten sie aus Weizenmehl „Lecithin" herzustellen, was jedoch nicht gelang. Sie erhielten vielmehr Präparate, deren Phosphorgehalt von 1,5—2,6 % und deren Stickstoffgehalt von 0,7—1,6 % schwankte.

Alle Präparate enthielten Kohlehydrate, die aus Glukose, Galaktose und etwas Pentosen bestanden. Die Menge der Kohlenhydrate schwankte bei den einzelnen aus verschiedenen Pflanzenarten hergestellten Phosphatiden beträchtlich. Beispielsweise enthielt ein aus Triticum vulgare dargestelltes Präparat über 16 %, ein solches aus Lupinus albus 13 % und ein aus Lupinus luteus gewonnenes wenig mehr als 1 % reduzierender Substanz. Auch die aus demselben Ausgangsmaterial gewonnenen Präparate wiesen Unterschiede im Gehalt an Kohlehydrat auf. Aus Pinus cembra wurde ein nur Spuren von Kohlehydrat enthaltendes Phosphatid erhalten.

Hier ist nun die Frage interessant, wie man sich die Bindung von Kohlehydrat und Phosphatid vorzustellen hat. Auch diese Frage haben bereits Winterstein und Hiestand (l. c.) nach verschiedenen Richtungen hin erörtert und kommen auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse zu folgendem Schluß:

„Da die untersuchten Phosphatide der Rohprodukte durch Behandeln mit Wasser gereinigt worden waren und

---

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chemie, 54, 1907–08, S. 288 ff.

da erst bei längerem bzw. bei wiederholtem Kochen mit Mineralsäuren die reduzierende Substanz vollständig von den anderen Komplexen losgelöst werden konnte und da man bis jetzt keine ätherlöslichen Kohlenhydrate kennt, die im Wasser nur schwer löslich sind, so darf man wohl der Vermutung Ausdruck verleihen, daß die untersuchten Phosphatide neben eigentlichem Lecithin auch Verbindungen desselben mit Kohlehydratkomplexen enthielten. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, daß künstlich hergestellte „Verbindungen" von Lecithin mit Kohlehydrat sich viel weniger widerstandsfähiger gegen Säuren erwiesen als unsere Phosphatide. Immerhin aber muß man in Betracht ziehen, daß das Lecithin die Eigenschaft besitzt, verschiedene Verbindungen zu adsorbieren, und es ist daher wohl möglich, daß diejenigen Phosphatide, welche nur einen geringen Gehalt an Kohlenhydrat aufweisen, letztere nur in lockerer Bindung enthalten."

Daraus geht hervor, daß diese Frage durchaus noch nicht geklärt ist. Es wurde daher versucht, durch eigene Untersuchungen einige Beiträge zu deren Beantwortung zu liefern.

Zunächst versuchte man die Bindung der Saccharose in unserem Malzphosphatid aufzuklären, da dieses sich durch einen besonders hohen Gehalt an Kohlehydrat auszeichnete. Man erhoffte darüber durch Anstellung eines Dialyseversuches Aufklärung zu erhalten, indem man berechtigterweise vermuten durfte, daß der Zucker im Falle einer bloßen Beimengung gegen Wasser diffundieren würde, ohne befürchten zu müssen, daß durch das Wasser allein eine eventuell sehr lockere Bindung gesprengt würde. Es wurde dabei folgendermaßen verfahren:

Ungefähr 1 g Phosphatid wurde mit Wasser innig verrieben und emulgiert und in ein kleines Faltenfilter aus Pergament gegeben, das in einem mit Wasser gefülltem Becherglas hing. Schon nach kurzer Zeit konnte man eine Flüssigkeitsschliere sich von der Spitze des Filters abwärts be-

wegen sehen. Das Wasser im Becherglas wurde einige Male erneuert und nach einer ca. 12stündigen Dialysedauer die Dialysate eingedampft. Es blieb ein farbloser Sirup von süßem Geschmack übrig, der nach dem Lösen in Wasser und Erhitzen mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure Fehlingsche Lösung stark reduzierte, während die Lösung vorher nur sehr schwach auf Fehlingsche Lösung reagierte. Durch die 12stündige Dialyse konnte nicht aller Zucker entfernt werden. Daher reduzierte der Rückstand am Faltenfilter nach dem Erhitzen mit wenig verdünnter Salzsäure noch Fehlingsche Lösung.

Aus diesem Dialyseversuch dürfte hervorgehen, daß das Kohlenhydrat wahrscheinlich Saccharose war und in keiner festen chemischen Bindung mit dem Phosphatid stand.

Als neue Stütze für die Saccharosenatur soll ein Versuch angeführt werden, der angestellt wurde, um das Verhalten des Kohlenhydrats im Phosphatid gegenüber Invertin zu untersuchen.

Ca. $^1/_2$ g Substanz wurden mit Wasser verrieben und im Reagierglas mit einem wässerigen, filtrierten Auszug aus Trockenhefe versetzt. Nach dem Durchschütteln wurde eine Stunde bei 40° gehalten und hernach mit Fehlingscher Lösung das Reduktionsvermögen untersucht, wobei sich eine starke Reduktion ergab, während ein blinder Versuch mit Hefeextrakt allein keine Reduktion bewirkte.

Nachdem man nun gezwungen ist anzunehmen, daß in unserem Phosphatid die Saccharose nur beigemengt oder wenigstens äußerst locker gebunden ist, lag es nahe, den Rückstand, der nach Entfernung der Saccharose blieb, zu untersuchen. Denn man müßte dadurch zu einem kohlehydratfreien Phosphatid mit höherem Stickstoff- und Phosphorgehalt gelangen. Zu dem Zwecke wurden 3 g Phosphatid wie bei der Zuckerbestimmung invertiert und nach dem Abkühlen der ausgeschiedene flockige Körper sedimentieren lassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde vorsichtig abgegossen und auf Cholin geprüft. Es wurden überraschenderweise

wieder die charakteristischen Kristalle des Cholinperjodids erhalten, so daß also durch die $^1/_2$stündige Behandlung mit der nur ca. 0,05 normalen Säure Cholin abgespalten sein mußte. Es wurde nun der Niederschlag noch so oft in äußerst verdünnter Salzsäure aufgerührt und sedimentieren lassen, als die Lösung mit -Naphtol und konz. Schwefelsäure noch eine violette Färbung gab. Der Niederschlag wurde dann auf einem Filter gesammelt, auf Ton abgepreßt und über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrocknet. Die Substanz blieb jedoch immer gummiartig. Sie wurde noch 3 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet, wobei sie schmolz und nach dem Erkalten zäh und klebrig wurde.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,5400 g lieferten NH_3 = 2,37 ccm H_2SO_4. 1 ccm H_2SO_4 = 0,0035 g N, also 0,008295 g N = 1,54 % N.

In 0,3410 g wurden nach v. Lorenz 0,3022 g Phosphorammoniummolybdat gefunden = 0,004349 g P in 30 ccm oder 0,00725 g in 50 ccm = 2,13 % P.

Außerdem wurde untersucht, ob die Substanz noch Kohlehydrat enthielt. Da ein kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure keinen Fehlingsche Lösung reduzierenden Körper lieferte, wurde noch eine stärkere Hydrolyse durchgeführt. 0,6311 g wurden mit 30 ccm 12 %iger Salzsäure 4 Stunden lang gekocht und nach dem Abkühlen und Filtrieren auf 75 ccm aufgefüllt. Nach Allihn wurden in je 25 ccm durchschnittlich 0,0080 g CuO = 0,00638 g Cu erhalten = 0,00327 g Dextrose in 25 ccm = 0,00981 g Dextrose in 75 ccm = 1,56 % Dextrose.

Der Versuch hatte also nicht den gewünschten Erfolg, da statt einer Anreicherung an Stickstoff und Phosphor sogar eine Verminderung derselben eingetreten war. Es mußte also bereits eine Zersetzung der Substanz durch obige Behandlungsweise eingetreten sein, wofür auch der positive Ausfall der Cholinreaktion spricht, oder man muß annehmen, daß der Körper zum Teil bereits aus Zersetzungsprodukten

der Phosphatide bestand, worauf ich später noch zurückkomme. Bemerkenswert ist der Umstand, daß durch die energische Hydrolyse mit Salzsäure 1,56 % reduzierender Substanz noch abgespalten wurden, die wohl in einer festeren Bindung mit dem Phosphatidkomplex gestanden sein muß. Die übrigen 22,5 % Saccharose muß man jedoch auf Grund der Versuchsergebnisse nur als Beimengung betrachten. Wir müssen uns nun fragen, ob unser Phosphatid im Malz als solches präformiert ist, oder ob es ein durch unsere Arbeitsweise bedingtes sekundäres Produkt darstellt. Denn für letztere Ansicht spricht ein erheblicher Grund. Das Lecithin hat nämlich die Eigenschaft,[1]) Verbindungen wie Eiweiß, Kohlehydrate, Alkaloide, Saponine usw. derart zu adsorbieren, daß diese Verbindungen nun mit dem Lecithin in Lösungsmitteln löslich werden, in denen sie sonst unlöslich sind; so kann Zucker in Äther, sogar in Benzol löslich werden. Von diesen Verbindungen interessieren uns am meisten die Zuckerlecithin-Verbindungen, die bereits ziemlich eingehend untersucht sind.[2]) Man stellt sie dar, indem man eine alkoholische Lösung von Lecithin und eine solche des Kohlehydrats (bis jetzt wurde vorzugsweise Glukose verwendet) eintrocknet, den Rückstand in Äther löst und mit Alkohol die Kohlehydrat-Lecithinverbindung fällt. Daß diese Körper jedoch keine chemischen Verbindungen darstellen, folgt hauptsächlich daraus, daß sie keine konstante Zusammensetzung besitzen. Man kennt z. B. Lecithinglukosen mit einem Glukosegehalt bis zu 85 %, je nach den angewandten Mengenverhältnissen. Außerdem soll der Zucker quantitativ durch Dialyse zu entfernen sein, was ebenfalls gegen eine chemische Bindung spricht. Es ist nun ziemlich sicher, daß unser Phosphatid auf dieselbe Weise wie die Lecithinglukose entstanden ist. Denn der 80%ige Alkohol löste außer dem Phosphatid namhafte Mengen von

---

[1]) Ivar Bang. Chemie und Biochemie der Lipoide
[2]) Ivar Bang. (1. c.), S. 57.

Saccharose mit auf und beim Einengen der alkoholischen Lösung bildete sich dann das saccharosehaltige Phosphatid, das nun wie die Lecithinglukose in Äther, Alkohol, Benzol usw. löslich ist und wie diese aus ätherischer Lösung durch Alkohol gefällt werden kann.

Außerdem ist das Malzphosphatid durch seine Eigenschaften mit dem Jecorin des tierischen Organismus verwandt. Dieses Phosphatid wird nach der Drechselschen[1]) Methode auf folgende Weise hergestellt: Man extrahiert getrocknete und zerkleinerte Leber mit absolutem Alkohol, verdunstet bei 40—50° und behandelt den restierenden Sirup mit dem zwei- bis dreifachen Vol. absoluten Alkohol. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird in Äther gelöst und durch absoluten Alkohol gefällt, welche Operation zwecks Reinigung noch sechs- bis achtmal wiederholt wird. Das auf diese Weise erhaltene Jecorin ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser opalisierend auf. In wasserhaltigem Zustand ist es in Äther leichter löslich als in trockenem. Es enthält immer Na und S, außerdem ca. 14 % Glukose. Da der Zuckergehalt des auf die Drechselsche Weise hergestellten Jecorins immer annähernd 14 % betrug, außerdem Natrium und Schwefel integrierende Bestandteile sind, hält man das Jecorin für eine im Organismus bereits präformierte Kohlehydratphosphatidverbindung. Baskoff[2]) beschäftigte sich nun mit der Untersuchung, inwiefern eine Modifikation der Drechselschen Methode einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Jecorins habe. Er fand dabei, was nach meiner Meinung sehr wichtig ist, daß die Ausbeute an Jecorin sehr verschieden ist, je nachdem man absoluten Alkohol und völlig trockne Substanz oder wasserhaltigen Alkohol und beispielsweise luftrockene Substanz verwendet. Bei dem Versuch, trockene Pferdeleber mit absolutem Alkohol zu extrahieren, war die Ausbeute an Jecorin nur minimal und keine oder höchstens Spuren von Glukose in Lösung gegangen. Ganz

[1]) Journal für prakt. Chemie 33. 425. J. 1886.

[2]) Zeitschrift für physiol. Chemie LVII, 1908, S. 395—460.

andere Ausbeuten und teilweise auch ganz andere Jecorine wurden erhalten, wenn man zur Extraktion 95 %igen oder gar 85 %igen Alkohol verwendete, wobei sogar ein Jecorin mit 18 % Glukose erhalten wurde.

Diese Befunde lassen es als ziemlich wahrscheinlich erscheinen, daß die Jecorine größtenteils Produkte der Arbeitsweisen sind. Es soll damit aber auch nicht behauptet werden, daß Jecorine nicht schon fertig gebildet im Organismus vorkommen, denn es ist leicht möglich, daß dort, wo Phosphatide mit größeren Zuckermengen in längerer Berührung stehen, wie gerade in der toten Leber, sich Jecorine bilden können, die jedoch deswegen noch immer keine chemischen Verbindungen zu sein brauchen, sondern nach Art der Lecithinglukose Gemenge von Phosphatid mit Kohlehydrat sein können. Diese Frage veranlaßte auch Baskoff,[1]) die Lecithinglukose näher zu studieren und sie mit Jecorin zu vergleichen. Aus der Zusammenfassung seiner Ergebnisse möchte ich folgendes anführen:

„Die Lecithinglukose ist nicht als ein Gemisch oder sogenannte feste Lösung der Glukose mit Lecithin anzusehen, sondern vielmehr als eine Verbindung (oder Gemisch) der Glukose mit den Zersetzungsprodukten (eventuell Bestandteilen) des Lecithins. Dabei wird die Zusammensetzung der Lecithinglukosen durch die Art des Extrahierens und die Natur des Lösungsmittels bedingt.

Wird beispielsweise die Extraktion des alkoholischen Abdampfungsrückstandes mit heißem Äther vorgenommen, so erhält man Lecithinglukosen mit höherem Phosphorgehalt als bei Anwendung kalten Äthers. Bei Anwendung wasserhaltigen Äthers erhält man eine Lecithinglukose mit größerem Glukose- und kleinerem P-gehalt als bei Anwendung trockenen Äthers. Daraus muß man schließen, daß die Lecithinglukose nicht als eine konstante ganz bestimmte Verbindung angesehen sein darf, vielmehr erhält man verschiedene Lecithinglukosen in Abhängigkeit von der Art und

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie LXI, 1909, S. 426 ff.

Weise ihrer Darstellung, Natur der angewandten Lösungsmittel, Temperatur, Extraktionsdauer usw.“

Über den Mechanismus der fraktionierten Lecithinglukosehällung kommt Baskoff auf Grund von N-P-Glukose- und Fettsäurebestimmungen zur Ansicht, „daß Lecithin eine so schwache Verbindung der Bestandteile (Fettsäuren, Cholin und Glyzerinphosphorsäure) darstellt, daß schon ein einfaches Beimengen der Glukose unter Abdampfen der Alkohollösungen und nachfolgendes Auflösen in Äther genügend ist, um die Bindung (vollkommen oder teilweise, das ist noch fraglich) aufzulockern. Diese Zersetzungsprodukte des Lecithins geben nun zusammen mit der Glukose verschiedene Lecithinglukosen in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels und der Art des Extrahierens. Die Beschaffenheit der Lecithinglukosen und ihre verschiedene Zusammensetzung könnte man durch die verschiedene Löslichkeit der Zersetzungsprodukte: Fettsäuren, Cholin, Glyzerinphosphorsäure und der Glukose in Äther, Alkohol und Wasser erklären. So könnte Cholin die Anreicherung von Stickstoff im Niederschlag infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol-Äther bewirken, während die Verminderung der Fettsäuren auf deren Löslichkeit in Alkohol-Äther beruhen könnte.“

Beim Vergleich der Lecithinglukosefraktionen mit Drechselschen Jecorinen kommt Baskoff zur Überzeugung, daß das Jecorin, ähnlich wie die Lecithinglukose seine Entstehung möglicherweise den Zersetzungsprodukten des Lecithins (oder anderer Phosphatide) verdankt.

Diese Arbeiten Baskoffs waren auch der Grund, warum ich oben unser Malzphosphatid als bereits aus Zersetzungsprodukten des Lecithins oder besser anderer Phosphatide zusammengesetzt bezeichnete.

Damit ließe sich auch die Tatsache erklären, daß bei der kurzen Inversion mit der ganz verdünnten Salzsäure Cholin abgespalten wurde und außerdem, daß die Phosphor- und Stickstoffwerte sanken, indem Cholin und Glyzerinphos-

phorsäure zum Teil in die Lösung gingen und im Rückstand eine Anreicherung von Fettsäuren eintrat. Für letztere Behauptung spricht auch das fettige Aussehen des Körpers, der wie oben erwähnt nie hart und spröde wurde, sondern zähe und klebrig blieb.

Es lassen sich nun obige Erörterungen in Anwendung auf unser Malzphosphatid in folgendem zusammenfassen: Extrahiert man Malz mit verdünntem Alkohol, so geht dabei außer anderen Körpern ein Phosphatid und je nach der Konzentration des Alkohols mehr oder weniger Saccharose in Lösung. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung bildet sich dann das Kohlehydrathaltige Phosphatid. Nach Baskoff ist jedoch mit dem Eindampfen der alkoholischen Zucker-Phosphatidlösung zugleich eine mehr oder minder starke Destruktion des Phosphatidmoleküls verbunden, so daß dann schließlich das erhaltene Präparat ein Gemenge von Saccharose mit den Bestandteilen des Phosphatides vorstellt. Dabei wird die Ausbeute schwanken je nach der Temperatur, Konzentration und Art des Lösungsmittels.

In folgendem stellte ich auch diesbezügliche Versuche an, indem ich Malz und auch Gerste mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln extrahierte und die in Lösung gegangene Phosphorsäure bestimmte:

Gerste und Malz wurden, so gut als möglich, gleichmäßig fein geschrotet. Das Malz hatte einen Gesamtphosphorsäuregehalt von 0,914 % der Trockensubstanz, die Gerste einen solchen von 0,840 %.

Es wurden dann je 25 g des Schrotes in ein 250 ccm Kölbchen gewogen und mit dem Lösungsmittel 24 Stunden unter öfterem Schütteln in der Kälte digeriert. Nur das Benzol wurde 5 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, da das Phosphatid in der Wärme leichter löslich war. 25 g Schrot nehmen 16,4 ccm ein. In 50 ccm des Filtrats wurde durch Abdampfen und Veraschen nach v. Lorenz die Phosphorsäure bestimmt

und in Prozenten der Gesamtphosphorsäure berechnet. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Lösungsmittel	Gelöste P_2O_5 in % der Gesamt-P_2O_5	Gelöste P_2O_5 in % der Gesamt-P_2O_5
Chloroform	1.05	0.84
Benzol	1.53	1.05
Alkohol und Aether 1 : 1	1.90	1.37
Alkohol 96%ig . . .	4.66	3.62
Alkohol 80%ig . . .	10.06	7.32
Aceton	Spuren	Spuren
	Malz	Gerste

Daß die Werte bei Gerste durchwegs niedriger sind als bei Malz dürfte vielleicht auf die Lösung des Mehlkörpers beim Mälzen und damit auf eine leichtere Angreifbarkeit und Durchdringung für das Lösungsmittel zurückzuführen sein, wenn man nicht annehmen will, daß bei der Keimung Phosphatide entstanden sind, wie aus den Untersuchungen Wallersteins[1]) hervorgeht.

Man prüfte sowohl die Chloroform-, als auch die Benzollösung mittels α-Naphtol und Schwefelsäure auf Kohlehydrat und konnte in beiden eine positive Reaktion erhalten, sowohl bei Malz wie bei Gerste.

Diese Beobachtung war nun insofern bemerkenswert, als Zucker in Benzol und Chloroform völlig unlöslich ist, man also gezwungen war, ein im Malz und in der Gerste bereits präformiertes Kohlenhydratphosphatid anzunehmen, das in beiden Lösungsmitteln löslich ist. Um von diesem Körper eine größere Menge zu erhalten, wurde sowohl Gerste wie auch Malz einer Extraktion mit Benzol unterworfen. Indem man dabei von einer Gerste ausging, die dann vermälzt wurde, hoffte man zugleich Aufschluß über das Verhalten des Phosphatides beim Mälzungsprozeß zu erhalten.

Extraktion von Gerste mit Benzol.

10 kg feingeschrotete slovakische Gerste wurden mit 17 Liter Benzol 5 Stunden lang extrahiert, wobei das Benzol in gelindem Sieden erhalten wurde. Als Extraktionsgefäß diente der gleiche Apparat wie bei der alkoholischen Extraktion des Malzes. Von Zeit zu Zeit wurde tüchtig gerührt. Auch bei dieser Extraktion entwich aus dem Kühler ein Gas, das diesmal Bleipapier bräunte und einen an Schwefelwasserstoff etwas erinnernden Geruch besaß. Nach beendigter Extraktion und Abkühlenlassen des Apparates wurde das über dem Gerstenmehl stehende Benzol abgegossen, während das Gerstenmehl in der schon erwähnten Presse abgepreßt wurde. Das Benzol wurde noch durch Faltenfilter völlig blank filtriert und abdestilliert. Der braune ölige Rückstand wurde mit überschüssigem Aceton behandelt, wobei man den Kolben tüchtig schüttelte. Dies hatte den Erfolg, das sich das Rohphosphatid in schmierigen Massen an den Wandungen des Kolbens ansetzte, so daß die Aceton-Fettlösung abgegossen werden konnte. Durch viermaliges Lösen in Äther und Fällen mit Aceton wurde das Phosphatid gereinigt. Die letzte Acetonlösung war völlig farblos und gab mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure keine Grünfärbung (Phytosterinreaktion) mehr, was als Beweis dafür betrachtet wurde, daß das Phosphatid nun frei von Fett war, da Phytosterin und Fett ständige Begleiter sind.

Das Phosphatid wurde aus dem Kolben mit Äther herausgelöst, am Wasserbad vom Äther befreit und noch über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Phosphatid hatte den gleichen Geruch wie das aus Malz durch Alkoholextraktion erhaltene. Es war leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther und Alkohol. Die ätherische Lösung wurde von Alkohol nicht gefällt. In Wasser quoll es auf, um eine schleimige, trübe Lösung zu liefern. Die Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung direkt nicht, erst nach dem Kochen mit ver-

[1]) Forschungsberichte 896. 372.

dünnter Salzsäure trat schwache Reduktion ein. Mit Resorzin und Salzsäure färbte sich der Körper schwach rot, mit α-Naphtol und Schwefelsäure violett und mit Schwefelsäure und etwas Wasser himbeerrot.

Stickstoffbestimmung: 1,0917 g lieferten NH_3 = 7,6 ccm H_2SO_4 à 0,0035 g N = 0,0266 g N = 2,43 % N.

Phosphorbestimmung: 0,8407 g wurden verascht, in der Asche nach v. Lorenz wurden erhalten 0,02106 g P = 2,51 % P.

Daraus berechnet sich ein Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor von 2:0,94, so daß wir es hier wieder mit einem Diaminomonophosphatid zu tun haben.

Zuckerbestimmung: 1,0500 g Substanz wurden in einem 100 ccm Meßkölbchen zunächst mit 75 ccm Wasser emulgiert und dann mit 3,5 ccm $\frac{n}{2}$ HCl versetzt und $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbad invertiert. Nach dem Abkühlen wurde auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und in je 30 ccm des Filtrates der Invertzucker nach Meißl bestimmt. Im Mittel wurden erhalten 0,0081 g CuO = 0,00647 g Cu — 0,00337 g Invertzucker in 30 ccm = 0,0112 g in 100 ccm = 1,07 % oder 1,02 % Saccharose.

Verseifungszahl: 1,4272 g wurden 1 Stunde lang mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge verseift und die braune Lösung durch Verdünnen mit 96 %igem Alkohol titrierbar gemacht. Verbraucht wurden 11,2 ccm $\frac{n}{2}$ KOH, was einer Verseifungszahl von 220 entspricht. Dies stimmt mit der Verseifungszahl des Lecithins mit 216 annähernd überein. Während der Verseifung hatte sich am Boden des Kölbchens ein körniger, brauner Niederschlag gebildet, von dem die titrierte Lösung abgegossen und filtriert wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde der Körper vom Filter und aus dem Kölbchen mit heißem Wasser gelöst und in einer tarierten Schale eingedampft. Nach dem Trocknen bei 105°

wog der Rückstand 0,4862 g = 34,11 % der angewandten Substanz. Die Eigenschaften der Substanz waren folgende: Sie war unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser mit brauner Farbe, hygroskopisch. Die Lösung wurde von Chlorbaryum flockig gefällt, Silbernitrat erzeugte eine rotbraune, großflockige Fällung, die überstehende Lösung war farblos. Phosphorwolframsäure fällte auf Zusatz von Schwefelsäure einen bräunlichen, sich rasch absetzenden Niederschlag. Die wässerige Lösung gab mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäurereaktion, dagegen äußerst stark die Asche. Beim Erhitzen im Glührörchen trat zuerst ein fettiger Geruch auf, zugleich schieden sich an den kälteren Teilen des Röhrchens Öltröpfchen ab. Bei stärkerem Erhitzen trat dann etwas der stechende Acroleingeruch auf. Die Asche gab auch die Flammenreaktion des Kaliums. Stickstoff war keiner nachweisbar. Seinem Verhalten nach besteht der Körper aus Phosphorsäure, Fettsäure und Glycerin und gleicht dadurch einer Verbindung, welche aus dem Kephalin durch Verseifung erhalten wurde, der Kephalophosphorsäure, einer organischen Phosphorsäureverbindung, die Glyzerin und Fettsäuren enthielt und erst durch energische Behandlung mit Alkalien völlig verseift wird. Ebenso wurden auch aus dem Cuorin phosphorhaltige Fettsäuren erhalten, die sich gegen Alkalien noch widerstandsfähiger als die Kephalophosphorsäure erwiesen. Ebenso gelangte auch Erlandsen[1]) selbst nach achtstündiger Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nicht zu vollständig phosphorfreien Fettsäuren. Ivar Bang hält es für möglich, daß hiebei Lipophosphorsäure auftritt.

Die titrierte alkoholische Lösung, von der obiger Körper getrennt war, wurde mit KOH wieder alkalisch gemacht und am Wasserbad völlig vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und mit Äther dreimal ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit Wasser verdunstet und der Rückstand $^1/_2$ Stunde bei 105° getrocknet.

---

[1]) Bang (loc. cit.).

Es resultierten 0,0303 g einer pastenartigen nahezu festen Substanz = 2,12 % der angewandten Substanz.

Unterm Mikroskop erschien sie als Kristallhaufwerk, das von etwas öliger Substanz durchsetzt war. Man löste sie in Essigsäureanhydrid und fügte unter Kühlung 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu. Es trat zuerst violette, dann sofort schöne dunkelgrüne Färbung auf, die nach einigem Stehen olivengrün wurde. Durch diese Reaktion ist das Vorhandensein von Phytosterin bewiesen, das vom Lecithin adsorbiert worden war, denn durch das wiederholte Umfällen aus Äther mittels Aceton waren alle beigemengten Anteile entfernt worden, wie ja der negative Ausfall der Reaktion im letzten Aceton-Äthergemisch bewies. Die äußerst starke Reaktion spricht dafür, daß der größte Teil des Unverseifbaren aus Phytosterin bestand, so daß also mindestens ebensoviel Phytosterin als Zucker im Phosphatid enthalten ist.

Das bemerkenswerteste an diesem aus Gerste durch Benzolextraktion hergestellten Phosphatide ist sein äußerst niedriger Kohlehydratgehalt. Dies ließe sich jedoch darauf zurückführen, daß Gerste im Vergleich zu Malz viel weniger Zucker enthält, infolgedessen auch der Gehalt des Phosphatides an Zucker ein viel geringerer sein muß. Eine Aufklärung hierüber erwartete man sich von der folgenden

Extraktion von Malz mit Benzol.

Die gleiche slovakische Gerste, welche zur Phosphatidherstellung gedient hatte, wurde in der Franziskaner Leistbrauerei zu hellem Malz vermälzt, von dem mir 10 kg zur Verarbeitung zur Verfügung standen. Genau wie die Gerste wurde es extrahiert und auch die weitere Verarbeitung des Benzolextraktes wurde in gleicher Weise wie bei der Gerste vorgenommen. Nach viermaliger Umfällung aus ätherischer Lösung mittels Aceton wurde das Phosphatid im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die ersten abgegossenen Aceton-Ätherlösungen hatten ein trübes Aussehen. Das trockene Phosphatid war kaum hygroskopisch; es löste sich leicht

in Benzol, Chloroform, in Äther und Alkohol etwas schwerer, in Wasser quoll es auf und löste sich dann trübe. Die Lösung reduzierte erst nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure. Mit Resorzin und Salzsäure trat Rotfärbung ein, mit α-Naphtol und Schwefelsäure Violettfärbung, mit konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, gab es eine prächtige Rotfärbung. In Aceton und Methylazetat war es unlöslich; der Geruch war angenehm schmalzartig.

Ausbeute ca. 5 g.

Stickstoffbestimmung: 1,1224 g lieferten: NH_3 = 9,4 ccm H_2SO_4 à 0,00359 g N = 0,3388 g N = 3,00 % N.

Phosphorbestimmung: 0,7413 g wurden verascht und nach v. Lorenz in der Asche der Phosphor bestimmt. Es wurden erhalten 0,022977 g P = 3,10 % P.

Bei der Veraschung wurde zunächst Magnesiumoxyd zugegeben und dann noch etwas Natronsalpeter, um die Veraschung zu beschleunigen. Die Schmelze hatte nun eine grüne Farbe angenommen, die beim Auflösen und Ansäuern mit Salpetersäure sofort in eine violette umschlug. Dies läßt auf Mangan schließen. Es wurde vorsichtshalber sowohl das Magnesiumoxyd und auch der Salpeter auf Mn geprüft, aber völlig frei davon befunden. Der Versuch wurde nochmals in der Art wiederholt, daß man in geschmolznes Gemisch von Magnesiumoxyd und Natronsalpeter, das Phosphatid eintrug, wobei wieder die grüne Schmelze auftrat, die beim Lösen und Ansäuern in Violett umschlug. Dadurch ist bewiesen, daß das Mangan tatsächlich ein Bestandteil des Phosphatides ist.

Zuletzt wurde noch in 1,0686 g des Phosphatids die Saccharose in derselben Weise, wie beim Gerstenphosphatid bestimmt. Es wurden erhalten in 25 ccm 0,0113 g CuO = 0,00904 g Cu = 0,0047 g Invertzucker, in 25 ccm = 0,0188 g in 100 ccm = 1,76 % Invertzucker = 1,58 % Saccharose.

Das Verhältnis von N : P ist in diesem Phosphatid 2 : 0,93, so daß auch dieses zu den Diaminomonophosphatiden zu zählen ist.

Der Unterschied im Saccharosegehalt zwischen dem benzollöslichen Gersten- und Malzphosphatid ist ein sehr geringer, dagegen ist er zwischen dem benzollöslichen und alkohollöslichem Malzphosphatid ein ganz erheblicher. Dieser Umstand, glaube ich, ist der beste Beweis dafür, daß der hohe Saccharosegehalt des durch Alkoholextraktion erhaltenen Malzphosphatides unserer Arbeitsweise zuzuschreiben ist, daß also tatsächlich jenes Präparat ein sekundäres Produkt darstellt. Um zu sehen, ob auch bei diesem Phosphatid Cholin bei der Inversion des Zuckers abgespalten wird, prüfte ich auch hier in der Zuckerlösung mit Jodjodkali auf Cholin. Ich konnte auch hier einen schwachen Nachweis von Cholin erzielen, der jedoch zu dem starken Ausfall der Reaktion beim Malz „Alkohol"-Phosphatid in keinem Vergleich steht. Dies mag jedoch darauf zurückzuführen sein, daß bereits durch das längere Erhitzen der Benzollösung beim Extrahieren eine kleine Zersetzung des Phosphatides eintrat.

Vergleichen wir nun das Malz-„Benzol"- und das Gersten-„Benzol"-Phosphatid, so fällt uns hier vor allem der große Unterschied im Stickstoff- und Phosphorgehalt beider auf. Das Verhältnis beider mit 0,94 und 0,93 ist praktisch gleich, wohl aber finden wir beim Malzphosphatid eine erhebliche Zunahme von N und P. Dieser Unterschied kann nur dadurch bedingt werden, daß im Malzphosphatid eine N- und Pfreie Gruppe, also z. B. eine Fettsäure fehlt, so daß ein Ansteigen der N- und P-Werte eintritt. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich, denn nach Wallerstein[1]) nimmt bei der Keimung der Gerste das Lecithin zu, ebenso aber auch die Menge der freien Fettsäuren, so daß es gar nicht unmöglich ist, daß beim Keimungsprozeß fettsäureärmere Phosphatide gebildet werden.

Gegen diese Annahme spricht jedoch folgendes:

Wie oben erwähnt, waren die Acetonlösungen, die bei der Reinigung des Phosphatides abgegossen wurden, trübe

[1]) Forschungsberichte 1896 S. 372.

statt wie sonst klar. Da eine Filtration unmöglich war, wurden sie abgedampft und der Rückstand mit Methylacetat behandelt. Es ging bis auf einen kleinen flockigen Rückstand, der sich bald schmierig an die Wandungen setzte, alles in Lösung. Er wurde aus Äther durch nochmalige Fällung mit Methylacetat gereinigt. Nach dem Trocknen über P_2O_5 war er immer noch etwas schmierig. Seine Menge betrug ca. 2,5 g.

Die Substanz zeigt dieselben Eigenschaften, wie das Malz „Benzol"-Phosphatid, nur ist sie auch noch in heißem Aceton löslich, aus dem sie sich in der Kälte in Form von Tröpfchen wieder ausscheidet. Auch in viel kaltem Aceton löst sie sich.

1,3350 g lieferten NH_3: 6,5 ccm Schwefelsäure à 0,003594 Gramm N = 0,023361 g N = 1,75 % N.

0,8362 g wurden verascht mit Soda und Salpeter und der Phosphor bestimmt; man erhielt in 30 ccm 0,4144 g Ammonphosphormolybdat; in 100 ccm = 0,019877 P = 2,38 % P.

N : P = 2 : 1,23.

Das Phosphatid reduzierte weder direkt noch nach Behandlung mit Säure die Fehlingsche Lösung. Es enthielt sehr viel Phytosterin und in der Asche etwas Kalzium.

Dieses Phosphatid weist gegenüber obigem Malzphosphatid geringere Stickstoff- und Phosphorwerte auf. Jedoch ist das Verhältnis von N : P hier auch ein anderes. Man könnte nun annehmen, daß die Gruppe, welche beim Malzphosphatid I durch ihr Fehlen das Steigen der P- und N-Werte bewirkt, andererseits beim Malzphosphatid II durch ihre Anreicherung das Sinken der P- und N-Werte bedingt. Nur müßte dann das Verhältnis von N : P in beiden konstant sein.

Soviel steht sicher fest, daß mit dem Phosphatid der Gerste beim Mälzungsprozeß irgend eine Veränderung vor sich gegangen sein muß, da das Malzphosphatid sich bei der Reinigung, die ganz analog wie beim Gerstenphosphatid ausgeführt wurde, dem Aceton gegenüber anders verhielt

und das dem Gerstenphosphatid entsprechend gewonnene Malzphosphatid höhere P- und N-Werte aufwies.

Wir kommen nun nochmals auf den Zuckergehalt des in Benzol löslichen Gersten- und Malzphosphatides zurück. Es ist nämlich sehr interessant, daß auch diese Phosphatide Zucker enthielten, da es in diesem Falle die Arbeitsweise ausschloß, daß ein sekundäres Produkt wie im Falle der Alkoholextraktion entstand. Denn die Saccharose ist in Benzol völlig unlöslich, auch in der Siedehitze. Man müßte also annehmen, daß bereits im Malz und in der Gerste ein derartiges saccharosehaltiges Phosphatid vorhanden war, das dann im Benzol in Lösung ging.

Nun veröffentlichte aber erst vor kurzem S. Löwe[1]) eine Arbeit, die sich mit der physikalischen Chemie der Lipoide beschäftigte. Er bewies, daß die Lipoide in organischen Lösungsmitteln nicht echt, sondern mit wenigen Ausnahmen kolloidal löslich sind und bezeichnet sie als die „Organosole" der Lipoide. Auf dieser Eigenschaft der Lipoide, im organischen Lösungsmittel als Kolloid zu fungieren, beruht auch ihre Fähigkeit, andere Körper aufzunehmen. Diese Aufnahme ist, wie Löwe an organischen Farbstoffen und an organischen Lösungsmitteln nachwies, keine lineare Funktion der Konzentration, also keine Lösung, sondern ist durch eine Adsorptionsisotherme bestimmt. Es liegt nun die Annahme sehr nahe, daß auch in unserm Fall eine derartige Adsorption des Zuckers vom Phosphatid, das in der Benzollösung als Kolloid vorhanden sein konnte, stattgefunden habe.

Da man einige diesbezügliche orientierende Versuche anzustellen beabsichtigte, verschaffte man sich zunächst mehrere Phosphatide nach Erlandsens grundlegender Methode aus Eigelb. Bei der Herstellung dieser Eigelbphosphatide wurde nach den Angaben von Stern und Thierfelder[2]) verfahren:

---

[1]) Biochemische Zeitschrift 1912. 42, 150 ff.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1907. 53, 370.

Ungefähr 2 kg Eidotter mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 53—54 % wurden bei Temperaturen, die 30° nicht überschritten, getrocknet. Von mehreren angewandten Trocknungsmethoden hat sich die bereits von Erlandsen erwähnte bei weitem am besten geeignet. Sie besteht darin, daß man die zu trocknende Substanz auf mehrere Glasplatten ausbreitet, die sich auf drehbaren Rahmen in einem Kasten befinden, durch den man mittels eines davor aufgestellten Elektroventilators Luft hindurchbläst. Die ganze Vorrichtung stellt man zweckmäßig vor dem Heizkörper einer Dampfheizung auf, wodurch man dauernd einen trocknenden Luftstrom von 25—30° erhält. Anfangs läßt man die Platten in horizontaler Richtung, bis die Substanz nicht mehr fließt, dann stellt man die Rahmen unter ca. 30° gegen die Windrichtung, wodurch ein rascheres Trocknen bewirkt wird. Auf diese Weise verlor das Eigelb in 2—3 Stunden soviel Wasser, daß man es bereits mit einem Spatel umstechen konnte. Unter fleißigem Bearbeiten mit einem Spatel, Zerkleinern der größeren Stücke, Abschaben der glasig gewordenen Partien konnte man das Material in 24—30 Stunden bis auf einen Wassergehalt von 3—5 % trocknen. Man brachte es sodann auf mehreren Tellern in einen mit Phosphorsäureanhydrid beschickten evakuierten Exsikkator. Nach einigen Tagen war es so trocken geworden, daß man es auf folgende Weise zerkleinern konnte: Man brachte es in einen Sack aus Koliertuch, den man mit einer Hand fest zuhielt, während man mit der andern Hand mit einem Holzschlegel tüchtig daraufklopfte, wobei man den Sack öfters schüttelte, um alle Teilchen zu zerklopfen. Das schon viel feinere Material brachte man wieder in den Exsikkator und wiederholte nach einiger Zeit diese Operation, bis man ein homogenes, gleichmäßig feines Pulver erhielt. Auf diese Weise behandelt, hatte das Pulver schließlich nur noch einen Wassergehalt von 1,06 % und konnte daher zur Extraktion gelangen. Zunächst wurde mit Äther extrahiert und zwar mit der Vorsichtsmaßregel, daß man die Gefäße vor Licht durch

Stellen an einen dunklen Ort oder Umhüllen mit dunklem Papier schützte und die Luft dadurch ausschloß, daß man alle Flüssigkeiten, die längere Zeit stehen blieben, mit Kohlensäure sättigte. Ebenso wurden alle nötigen Destillationen im Vakuum ausgeführt, um Temperaturen von 38—40° nicht zu überschreiten.

Das Eigelbpulver, welches 280 g betrug, wurde mit 2 l absolutem Äther einen Tag lang unter öfterem Schütteln extrahiert und der Äther an der Saugpumpe abgesaugt. Der Rückstand wurde noch viermal mit neuem Äther extrahiert, was am Schlusse durch eine Extraktion im Soxhletschen Apparat vollendet wurde. Die vereinigten Ätherlösungen wurden konzentriert und mit 2 l Aceton gefällt. Nach dem Absitzenlassen wurde die Acetonlösung abgegossen und der Rückstand durch viermaliges Lösen in Äther und Fällen mit Aceton noch weiter gereinigt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig kaltem Äther gelöst und rasch zentrifugiert, wobei sich eine sehr geringe Menge (0,5 g) des Diaminomonophosphatides „Albin“ ausschied. Die abgegossene schwach trübe Ätherlösung wurde vom Äther befreit und der Rückstand mit kaltem, 96 %igem Alkohol (ca. $^3/_4$ Liter) mehrere Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen; dann wurde der hellgelb gefärbte, völlig klare Alkohol abgegossen und im Vakuum verdunstet, wobei ein zäher, orangegelb gefärbter Rückstand, das „Lecithin“ übrig blieb.

Der in kaltem Alkohol unlösliche Anteil wurde nach weiterem Auswaschen mit Alkohol mit 65—70° heißem 96 %-igem Alkohol behandelt, wobei, wie Hugh. Mac Lean[1]) fand, ein Teil in Lösung ging und beim Erkalten sich wieder ausschied. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb eine gelbbraune, zähe Masse, das „Kephalin“ zurück. Der auch in heißem Alkohol nach mehrmaliger Behandlung unlösliche Körper hatte braune Farbe und entgegen den beiden andern Phosphatiden keine zähe, sondern eine feste, fast spröde

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 57, 1908. S. 304.

Beschaffenheit. Er ist ein Monoaminodiphosphatid analog dem Cuorin des Herzmuskels.

Nach dieser Ätherbehandlung wurde das Material an der Luft und zuletzt noch am Wasserbad vom Äther befreit und im Soxhletapparat mit 96 %igem Alkohol bis zur Erschöpfung extrahiert. Die dunkel rotbraune Färbung wurde konzentriert und mit Aceton gefällt, wobei sich die Phosphatide in großen runden Knollen absetzten und die überstehende Acetonlösung sich rasch klärte. Sie wurde abgegossen, der Rückstand mehrmals in Aceton aufgeschlämmt und schließlich in Äther gelöst, um eventuell mit Äther eine Trennung der alkohollöslichen Phosphatide herbeizuführen, die, wie hier bemerkt sei, noch nicht gelungen ist.

Stern und Thierfelder stellten zwar eine Arbeit über diese Phosphatide in Aussicht, die aber bisher noch nicht erschienen ist. Deshalb versuchten wir selbst eine Trennung zu bewerkstelligen. Äther und Alkohol vermochten keine Trennung herbeizuführen, ebensowenig Benzol, Essigester oder Chloroform. Sie wurden dann derart einigermaßen gereinigt, daß man sie in 96 %igem Alkohol bei 60—70° löste und dann soviel Wasser zufügte, bis eine dauernde Trübung entstand. Nach dem Abkühlen hatte sich das Phosphatid in Flocken am Boden des Gefäßes ausgeschieden. Es wurde abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und am Filter mit Aceton gehärtet. Selbst nach wochenlangem Verweilen über P_2O_5 im Vakuum und öfterem Durcharbeiten mit dem Spatel blieb das Phosphatid zähe. Seine Farbe war braun, der Geruch fischartig.

Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 1,93 % und einen Phosphorgehalt von 3,27 %. N : P = 1 : 0,77, d. h. es ist in dem Phosphatid noch ein anderes mit höherem Stickstoffgehalt, also ein Diamino- oder Triaminophosphatid enthalten. Wahrscheinlich ist es das Diaminophosphatid „Albin", dessen Auftreten im Ätherextrakt als eine Folge der Lösungsbeeinflussung durch andere Phosphatide zu betrachten ist, da es selbst in Äther unlöslich ist.

Mit einigen dieser Phosphatide aus Eigelb stellten wir nun Versuche an, die den Zweck hatten, die Beziehungen zwischen den Phosphatiden und Saccharose nach physikalisch-chemischer Richtung hin zu studieren. Man verfuhr dabei in ähnlicher Weise wie Löwe (l. c.) bei seinen Versuchen über die Aufnahme von Farbstoffen aus wässeriger Lösung durch Phosphatide in organischen Lösungsmitteln:

In Erlenmeyerkölbchen von je 100 cmm Inhalt wurden zunächst 50 ccm einer Saccharoselösung in steigender Konzentration gegeben, dann wurde in die Lösung ein Glasrohr gesetzt, das am oberen Ende durch einen Kork ging, der auf den Erlenmeyerkolben gut paßte. Durch leichtes Lüften des Korkes konnte man nun zwischen Kork und Kolbenhals 50 ccm einer Benzol-Phosphatidlösung mit Hilfe einer Pipette vorsichtig über die Saccharoselösung schichten. Der Kork wurde dann fest aufgesetzt und auch das Glasrohr oben mit einem kleinen Kork verschlossen, so daß jedes Verdunsten von Flüssigkeit ausgeschlossen war.

Nach Verlauf von fünf Wochen wurde dann durch das Glasrohr eine Pipette eingeführt und von der Saccharoselösung 25 ccm abpipettiert. Durch Verdampfen und Trocknen bei 104^0 wurde der Trockenrückstand bestimmt.

Äußerlich war bei Anstellung des Versuches wahrzunehmen, daß bereits nach kurzer Zeit (2 Tage) an der Berührungszone von Benzol und Wasser eine dünne Emulsionsschicht auftrat, die immer stärker wurde und allmählich die Benzollösung in Form einer milchigen Trübung durchsetzte, während die wässerige Lösung völlig klar und farblos blieb.

Die Phosphatide, die zu diesem Versuch verwendet wurden, waren im Vakuum über P_2O_5 getrocknet worden. Das angewandte Benzol war mit Wasser einmal ausgeschüttelt worden. Die Kölbchen standen an einem gleichmäßig temperierten dunklem Ort. In folgendem sind nun die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

a) Kephalin.

Je 0,4 g Kephalin in 50 ccm Benzol gelöst und je 50 ccm Saccharoselösung in steigender Konzentration.

	Anfangs-konzentration in g in 50 ccm	nach 5 Wochen in g in 50 ccm	Differenz	Zunahme in %
1	0.0428	0.0488	0.0060	14.2
2	0.0855	0.0928	0.0072	8.4
3	0.1710	0.1780	0.0070	4.1
4	0.3420	0.3560	0.0086	2.5

b) Cuorin (Monoaminodiphosphatid).

Je 0,4 g in 50 ccm Benzol. Saccharoselösung wie bei a).

	Anfangs-konzentration in g in 50 ccm	nach 5 Wochen in g in 50 ccm	Differenz	Zunahme in %
1	0.0428	0.0490	0.0062	14.5
2	0.0855	0.0919	0.0064	7.5
3	0.1710	0.1792	0.0082	4.8
4	0.3420	0.3500	0.0080	2.3

c) Lecithin.

Je 0,4 g in 50 ccm Benzol. Saccharoselösung wie vor.

	Anfangs-konzentration in g in 50 ccm	nach 5 Wochen in g in 50 ccm	Differenz	Zunahme in %
1	0.0428	0.0493	0.0065	15.2
2	0.0855	0.0930	0.0075	8.8
3	0.1710	0.1775	0.0065	3.8
4	0.3420	0.3510	0.0090	2.9

d) Alkohollösliches Phosphatid.

Je 0,4 g in 50 ccm Benzol. Saccharoselösung wie vor.

	Anfangs-konzentration in g in 50 ccm	nach 5 Wochen in g in 50 ccm	Differenz	Zunahme in %
1	0.0428	0.0492	0.0064	14.9
2	0.0855	0.0924	0.0069	8.1
3	0.1710	0.1788	0.0078	4.5
4	0.3420	0.3501	0.0081	2.4

c) Je 0,4g alkohollösliches Phosphatid in 50 ccm, 100 ccm und 150 ccm Benzol und je 50 ccm Saccharoselösung enthaltend 0,1710 g

	Anfangs-konzentration in g in 50 ccm	nach 5 Wochen in g in 50 ccm	Differenz	Zunahme in %
1	0.1710	0.1788	0.0078	4.5
2	0.1710	0.1793	0.0083	4.9
3	0.1710	0.1782	0.0072	4.2

Aus diesen Versuchen ergibt sich durchwegs eine Zunahme der Endkonzentration gegenüber der Anfangskonzentration in der Saccharoselösung und nicht, wie eigentlich zu erwarten war, eine Abnahme, wenn das Phosphatid Saccharose adsorbiert hätte. Die einzelnen Zunahmen bei steigender Konzentration dürfen praktisch als gleich groß bezeichnet werden, wenn man berücksichtigt, daß bisweilen sehr kleine Saccharosemengen zur Wägung gelangten und beim Eindampfen solcher verdünnter Lösungen zum Teil Inversion stattfinden konnte. Die Zunahme der Endkonzentration läßt sich nur dadurch erklären, daß Wasser aus der Saccharoselösung in die Benzollösung eingedrungen ist

und zwar infolge einer wasseranziehenden Kraft der über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Phosphatide.

Daher auch die Trübung und Emulsionsbildung in der Benzollösung. Auch Löwe erwähnt bei seinen Versuchen das Auftreten einer Emulsionsschicht, doch gibt er über die Art der Trocknung seiner Phosphatide nichts an. Da die Anfangskonzentration der Saccharoselösung steigt, die Zunahme der Konzentrationsänderung jedoch praktisch gleich bleibt, so muß die prozentuelle Zunahme entsprechend sinken, wie es aus den Zahlen der letzten Kolumne hervorgeht.

Der Versuch d) sollte darüber Aufschluß geben, inwiefern das Volumen der Lipoid-Benzollösung einen Einfluß auf eine eventuelle Aufnahme des Zuckers habe. Auch hier trat wiederum eine praktisch gleich große Zunahme der Konzentration der Saccharoselösung in allen drei Fällen auf. Das Volumen der Benzollösung spielt also keine Rolle, so daß man die Aufnahme des Wassers sich nicht als eine Lösung, sondern vielleicht als eine Adsorption von seiten der Phosphatide vorstellen muß. Auf alle Fälle hat der Versuch ergeben, daß Saccharose unter diesen Bedingungen nicht von den Phosphatiden aufgenommen wird.

Es wurden nun noch zwei Versuchsreihen angestellt, indem man die Lipoid-Benzollösung direkt auf feinst pulverisierte Saccharose in der Siedehitze einwirken ließ. Zu diesem Zwecke kochte man abgewogene Mengen getrockneter feingepulverter Saccharose mit je 50 ccm Lipoid-Benzollösungen. Das Benzol war sorgfältig mit Chlorkalzium getrocknet. Der Kühler wurde mit einem Tuch unten umwickelt, damit kein Kondenswasser an den Kork gelangen konnte und so jeder Feuchtigkeitszutritt ausgeschlossen war. Nach $^1/_2$stündigem Sieden wurde die Lösung noch warm durch ein mit Benzol extrahiertes gewogenes Filter filtriert und Kölbchen und Filter mit trockenem Benzol gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 105^0 wurde im Wäge-

glas gewogen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

a) je 50 ccm einer 0,4 g enthaltenden Lecithin-Benzollösung wurden $^1/_2$ Stunde mit steigenden Zuckermengen gekocht.

angewandte Saccharose in g a	ungelöste Saccharose in g c	aufgenommene Saccharose in g x	C in Mill.-Mol.	$\frac{x}{m}$ in Mill.-Mol.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m} : c$
0.0171	0.0034	0.0137	0.01	0.10			10
0.0342	0.0164	0.0178	0.05	0.13			2.6
0.0684	0.0490	0.0194	0.14	0.14	0.2	0.2	1
0.1368	0.1160	0.0208	0.34	0.15			0.5
0.3420	0.3065	0.0355	0.9	0.25			0.3

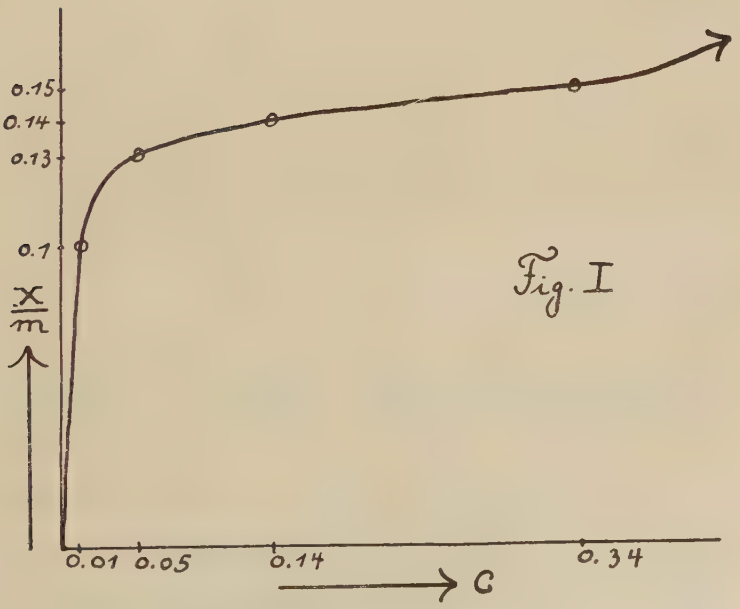


Fig. I

b) je 50 ccm einer 0,4 g enthaltenden Benzollösung des alkohollöslichen Phosphatides wurden mit Saccharosemengen in steigender Größe $^1/_2$ Stunde gekocht.

a	c	x	c in Mill.-Mol.	$\frac{x}{m}$ in Mill.-Mol.	$\frac{1}{n}$	k	$\frac{x}{m} : c$
0.0342	0.0202	0.0140	0.059	0.1	0.21	0.37	17
0.1026	0.0684	0.0342	0.2	0.25			12.5
0.4107	0.3711	0.0393	1.09	0.287			0.26
0.5814	0.5418	0.0396	1.58	0.29			0.19

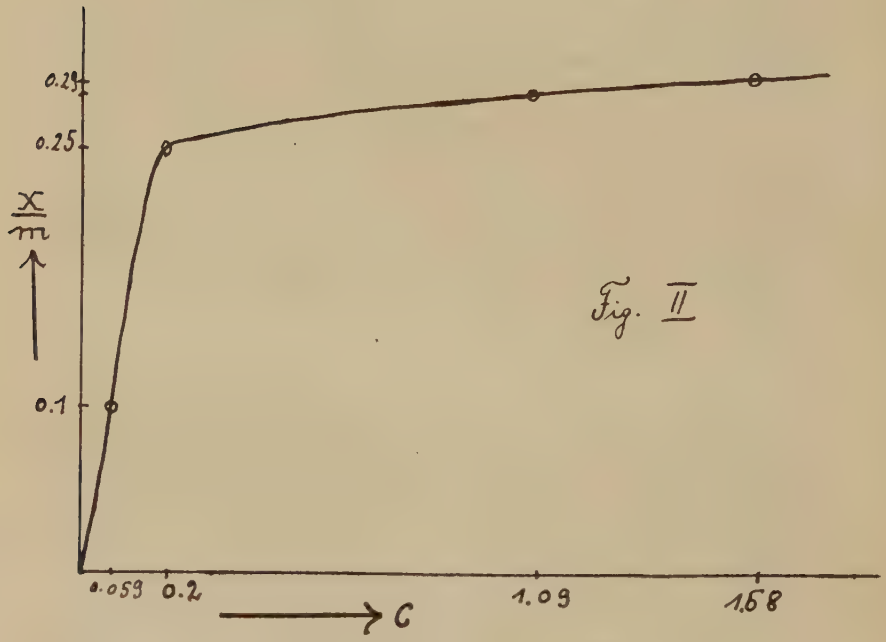


Fig. II

Zu den Bezeichnungen in obigen Tabellen möchte ich noch bemerken, daß unter $\frac{x}{m}$ die adsorbierte Menge Saccharose bezogen auf die Gewichtseinheit des Adsorbens, in

unserm Falle also x : 0.4 in Millimolen verstanden ist. Auf die Bezeichnungen $\frac{1}{n}$ und k werde ich später noch zurückkommen.

Das Resultat der Versuche ist folgendes:

Kocht man Saccharose mit Benzolphosphatidlösungen, so wird sie von der Phosphatidlösung zum Teil aufgenommen. Diese Aufnahme der Saccharose erfolgt nicht nach den Gesetzen einer Lösung, sondern vielmehr nach den Gesetzen der Adsorption.

Unter Adsorption[1]) versteht man an den Grenzen zweier oder mehrerer Phasen auftretende Konzentrationsänderungen, mögen sie im positiven Sinn eine Anreicherung oder im negativen eine Verarmung an gelöstem Stoff darstellen. Physikalisch betrachtet ist sie eine Funktion der an den Grenzflächen auftretenden Oberflächenenergie, der Grenzflächenspannung. Das Wesentliche, das die Adsorptionserscheinung von anderen verwandten, z. B. denen der festen Lösung, trennt, kommt einmal darin zum Ausdruck, daß Adsorptionen sich stets an Oberflächen abspielen, während Lösungen im Volumen stattfinden, und ferner in den quantitativen Gesetzen, die diese Vorgänge beherrschen. Beiden gemeinsam ist, daß sie zu Gleichgewichten führen.

Für die Gesetze, nach denen die Adsorption verläuft, stellten Henry, Küster, W. Ostwald und Freundlich entsprechende Formeln auf, von denen jetzt fast durchwegs die von Ostwald und Freundlich vorgezogen wird, da sie sich bereits in zahlreichen Fällen bewährt hat und es erlaubt, das Charakteristische eines Adsorptionsvorganges in ihren Konstanten zu erkennen. Sie lautet:

$$\frac{x}{m} = k.\ c^{\frac{1}{n}}$$

[1]) Entnommen einer Abhandlung von Maffia über Adsorptionserscheinungen, Kolloidchemische Beihefte III, S. 90.

Hierin bedeutet x die Menge des adsorbierten Stoffes, m das der adsorbierenden Oberfläche proportionale Gewicht des Adsorbens und c die nach Einstellung des Gleichgewichts in der Lösung herrschende Konzentration des nicht adsorbierten Anteils. Von den beiden Konstanten k und $\frac{1}{n}$ gibt k Aufschluß über die absolute Größe der Adsorption, während der Exponent n den Einfluß charakterisiert, den eine Verdünnung in Lösungen verschiedener Konzentration auf die Adsorption ausübt.

Trägt man nun die gefundenen „c"-Werte als Abszissen und die „$\frac{x}{m}$"-Werte als Ordinaten in ein System ein, so ergibt ihre Abhängigkeit beim Adsorptionsgesetz eine vom Koordinatenanfangspunkt ausgehende Kurve von annähernd hyperbolischer Gestalt, während man bei einem nach dem Henryschen Verteilungsgesetz verlaufenden Vorgang eine durch den Koordinatenanfangspunkt gehende Gerade erhält. Von Freundlich ist als das Charakteristische der Adsorptionserscheinungen bezeichnet worden, daß geringen Konzentrationen der Lösung relativ hohe in der adsorbierenden Oberfläche gegenüberstehen, was durch die anfangs steil ansteigende und später trotz wachsender „c"-Werte nur noch wenig aufwärts strebende Form der Kurve und auch durch die rapide Abnahme der „$\frac{x}{m}$: c"-Werte zum Ausdruck kommt.

Durch die Konstanten $\frac{1}{n}$ und k lassen sich Adsorptionsvorgänge ähnlich vergleichen, wie beispielsweise die Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser.

Die Werte von $\frac{1}{n}$ berechnen sich nach der Gleichung:

$$\frac{1}{n} = \frac{\log \left(\frac{x}{m}\right)_1 - \log \left(\frac{x}{m}\right)_2}{\log c_1 \quad - \log c_2},$$

wobei man gefundene, zugehörige „$\frac{x}{m}$“ und „c“-Werte so oft miteinander kombiniert, als es die Variationen ermöglichen. Man erhält bei n-Punkten auf diese Weise $\frac{n}{2} \cdot (n-1)$ verschiedene Werte von $\frac{1}{n'}$, deren Mittelwert das endgültige $\frac{1}{n}$ liefert.

k berechnet sich aus

$$k_1 = \log \left(\frac{x}{m}\right)_1 - \frac{1}{n} \log c_1,$$

auch hier bildet man möglichst viele „k“-Werte mit Hilfe des „$\frac{1}{n}$“ Mittelwertes und verschiedener „$\frac{x}{m}$“ und „c“-Werte und erhält dadurch ebenfalls einen „k“-Mittelwert.

Logarithmiert man die Werte von $\frac{x}{m}$ und c und trägt nach geeigneter Umformung die Logarithmen als Koordinaten in ein System ein, so erhält man im idealsten Falle eine Ge-

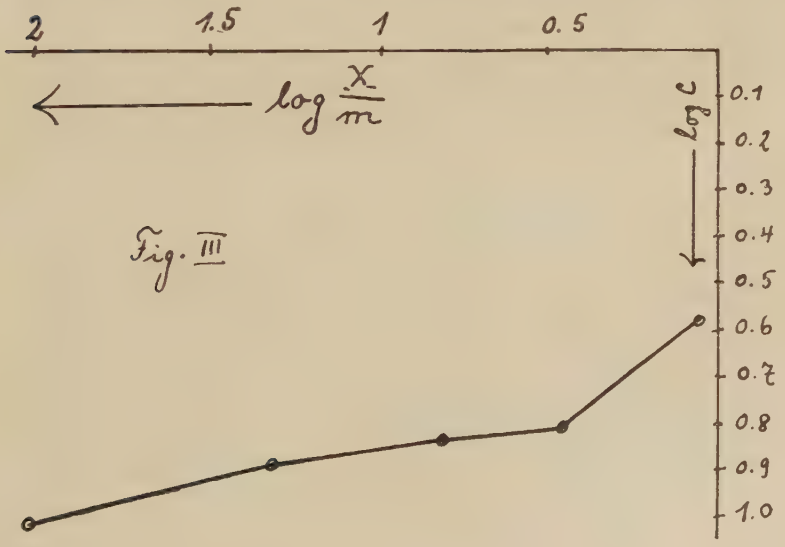
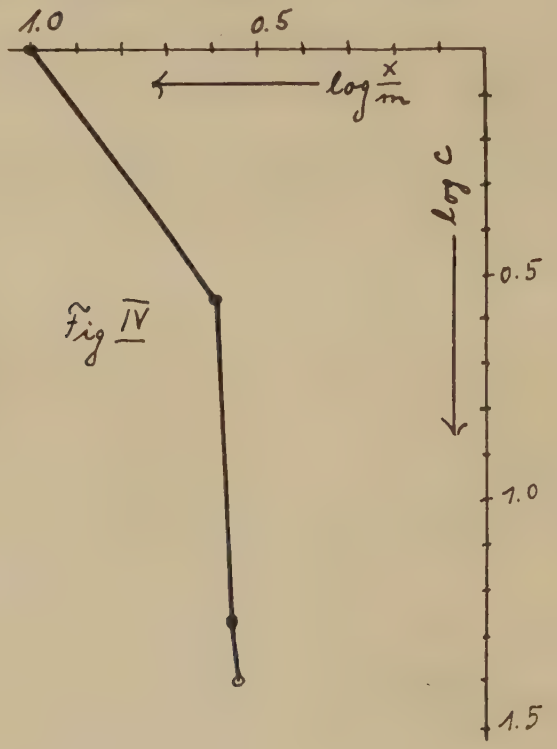


Fig. III

rade, die nicht durch den Koordinatenanfangspunkt geht, was ebenfalls ein Charakteristikum für Adsorptionsvorgänge angesprochen wird.

a)	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg c$
1.	0.00 — 2 = — 2.000	0.000 — 1 = — 1.000
2.	0.69897 — 2 = — 1.30103	0.11394 — 1 = — 0.88606
3.	0.14613 — 1 = — 0.85387	0.14613 — 1 = — 0.85387
4.	0.53148 — 1 = — 0.46852	0.17609 — 1 = — 0.82391
5.	0.95424 — 1 = — 0.04576	0.41497 — 1 = — 0.58503

b)	$\log \frac{x}{m}$	$\log c$	$\log c + 1.22915$
1.	0.00000 — 1 = 1.0	0.77085 — 2 = — 1.22915	= 0.0000
2.	0.39794 — 1 = 0.60206	0.30103 — 1 = — 0.69897	= 0.53018
3.	0.45788 — 1 = 0.54212	0.03743 = — 0.03743	= 1.26658
4.	0.46240 — 1 = 0.53760	0.19866 = — 0.19866	= 1.42781



Betrachtet man nun unsere Versuchsergebnisse nach den oben dargelegten Gesichtspunkten, so kommt man zu dem Schlusse, daß die Aufnahme des Zuckers durch die Benzol-Phosphatidlösung nach Art einer Adsorptionsgleichung erfolgt. Denn es haben die erhaltenen Kurven die verlangte Form, die „$\frac{x}{m}$: c“-Werte nehmen mit steigenden Saccharosemengen rasch ab und endlich bewegen sich die „$\frac{1}{n}$“- und „k“-Werte in den bisher beobachteten Grenzen. Was die logarithmierten „$\frac{x}{m}$“- und „c“-Werte anbelangt, so liegen sie zwar nicht alle auf einer idealen Geraden, doch sind die Abweichungen auf Fehlermöglichkeiten bei Anstellung der Versuche zurückzuführen. Jedenfalls würde auch die Gerade, auf der die einzelnen Punkte liegen müßten, wenn man von allen Versuchsfehlern abstrahiert, nicht durch den Koordinatenanfangspunkt gehen, was ja das Wichtigste ist. Betreffs des Unterschiedes in der adsorbierenden Fähigkeit der beiden verwendeten Phosphatide ist zu bemerken, daß das alkohollösliche Phosphatid infolge seines größeren „k“-Wertes eine größere Adsorptionskraft ausübt als Lecithin.

Können diese Versuche auch keinen Anspruch darauf erheben, dieses Gebiet der Aufnahme von Kohlehydrat durch das im organischen Lösungsmittel gelöste Phosphatid zu erschöpfen, so haben sie wenigstens dazu beigetragen, es zu klären. Sie haben sichergestellt, daß Saccharose von Phosphatiden, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, aufgenommen wird und daß diese Aufnahme auf keinen Fall eine Lösungs-, sondern mit ziemlicher Sicherheit eine Adsorptionserscheinung ist. Denn wollte man dies Gebiet erschöpfend behandeln, so müßte man nun den Einfluß der Zeitdauer des Erhitzens, den Einfluß des Volumens, der Temperatur und der verschiedenen anderen Lösungsmittel auf die Saccharoseaufnahme studieren, was jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreitet.

Stärke und Amylodextrin wurden unter den gleichen Bedingungen nicht aufgenommen.

Daß die Phosphatide unter obigen Bedingungen Saccharose zu adsorbieren vermögen, kann man sich, wie Löwe dargelegt hat, nur dadurch erklären, daß man die Phosphatidlösung als eine kolloidale betrachtet. Durch die Annahme der „Organosole der Lipoide“ werden auch die Eigenschaften dieser Lösungen wie Fluoreszenz, Schäumen beim Kochen, Unregelmäßigkeiten in der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung am besten erklärt.

Die Versuche dürften zuletzt auch den Weg weisen, wie man künftighin Phosphatide zweckmäßig aus zuckerhaltigen Organen darstellt, ohne befürchten zu müssen, daß man es in den erhaltenen Präparaten vielleicht mit sekundären Produkten zu tun habe. Man arbeite vor allem in der Kälte und verwende nur solche Lösungsmittel, die an und für sich Kohlehydrate ungelöst lassen, also z. B. Benzol, Chloroform, Petroläther usw. Äther ist meist deshalb nicht anwendbar, weil er gewisse Phosphatide nicht gut löst. Alkohol ist jedenfalls zu vermeiden, da er immer, auch in der Kälte, namhafte Mengen Zucker zu lösen vermag. Erhält man dann noch kohlehydrathaltige Phosphatide, so waren diese bereits in dem betreffenden Organ präformiert. Ob aber der Zucker vom Phosphatid durch Vermittlung des Zellsaftes schon adsorbiert wurde, oder ob eine tatsächliche Verbindung beider vorliegt, bleibt eine weitere Frage, die meines Erachtens viel aussichtsvoller an Phosphatiden studiert würde, die auf oben vorgeschlagene Weise dargestellt wurden und nicht an den, wie früher, durch alkoholische Extraktion gewonnen. Interessant wäre es hier, besonders die Leber zwecks Jecorindarstellung statt mit Alkohol mit Benzol oder noch besser mit Chloroform (bei letzterem können beim Einengen niedrige Temperaturen durch Anwendung von Vakuum leicht erhalten werden) zu extrahieren und die erhaltenen Produkte mit den durch die übliche Alkohol-Extraktion gewonnenen zu ver-

gleichen. Denn das Jecorin ist eines der best studierten kohlehydrathaltigen Phosphatide, das sich, nach der Drechselschen Methode hergestellt, durch einen ziemlich konstanten Glukosegehalt auszeichnet. Diesen kann man jedoch vielleicht ebenfalls als eine Folge eines Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Phosphatid und Saccharose, deren Menge in der Leber doch einigermaßen konstant ist, bezeichnen. Eventuell hat die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel noch seinen Teil dazu beigetragen.

Zuletzt stellte man noch zwei Versuche an, welche sich mit dem Einfluß der Phosphatide beim Maischprozeß befaßten. Denn es lag die Frage nahe, ob die Phosphatide des Malzes beim Maischprozeß eine Rolle spielen, ob sie beispielsweise die Ausbeute erhöhen, die Verzuckerung beschleunigen usw. Zu diesem Zwecke verfuhr man folgendermaßen: 120 g helles Malzmehl wurde im Soxhletapparat mit Äther erschöpfend extrahiert und der Extraktionsrückstand durch Ausbreiten auf Filtrierpapier und gelindes Erwärmen völlig von anhaftendem Äther befreit. Der Wassergehalt des Mehles betrug 8,66 %. Es wurden nun zwei Proben mit je 50 g nach dem Kongreßmaischverfahren gemaischt und zwar die eine Probe wie gewöhnlich, während der andern zu Beginn des Maisches die ihr entsprechende Menge des erhaltenen Ätherextraktes wieder zugesetzt wurde. Es resultierten 44 ccm Ätherextrakt; 20 ccm wurden bei 45° der Maische zugesetzt, so daß der Äther rasch verdampfte und der zurückbleibende Extrakt sich mit der Maische emulgierte; sodann wurde wie gewöhnlich fertig gemaischt.

	Maische ohne Aetherextrakt	Maische mit Aetherextrakt
Spez. Gewicht =	1,0336	1,0336
Verzuckerungszeit =	15 Min.	10—15 Min.
Ausbeute (der Trockensubstanz) =	80,56	80,56

Aus dem Versuch geht hervor, daß die Phosphatide auf den Maischvorgang praktisch ohne Einfluß sind, man konnte lediglich eine kaum merkliche Verkürzung der Verzuckerungszeit wahrnehmen, die sich in praktisch bedeutungslosen Grenzen bewegte.

Sind nun die Phosphatide auch von keiner praktischen Bedeutung für den Brauprozeß, so haben sie, nach vielen Arbeiten der letzten Zeit zu schließen, eine ungeahnte Bedeutung auf biochemischem Gebiete. Was ihren Einfluß auf die Vorgänge in der lebenden Zelle anbelangt, so stellt sie Bang (l. c.) mit den Eiweißkörpern mindestens auf gleiche Stufe. Besonders äußert sich ihr Einfluß auf dem Gebiete der Enzymwirkungen, indem sie sowohl als Aktivatoren als auch als Hemmungskörper auftreten, oder selbst Enzymbildung hervorzurufen scheinen oder endlich als Kinasen wirken. Als Beispiel für ihr Auftreten als Koenzym sei die Beobachtung von Buchner und Antony angeführt, daß Lecithin als Koenzym der Zymase bei der alkoholischen Gärung fungiert und daß die Hexosephosphorsäure von Harden und Joung möglicherweise ein Lecithinzucker ist. Als Aktivatoren wurden Phosphatide bei Pepsin und Fibrinferment beobachtet; bei den tierischen Diastasen fand Lapidus[1]) eher eine hemmende Wirkung, während Minami[2]) in mehreren Fällen auch eine deutliche, aktivierende Wirkung verschiedener Phosphatide konstatieren konnte.

Da die Frage interessant war, ob die Phosphatide des Malzes auch als Aktivatoren oder Hemmungskörper für Diastase auftreten können, wurde hierüber noch ein orientierender Versuch angestellt.

Dabei wurde nach den Angaben Wohlgemuths verfahren[3]), dessen Methode hier kurz erwähnt sei: Man beschickt eine Reihe Reagensgläser mit absteigenden Mengen

[1]) Ivar Bang: Die Lipoide, S. 94.
[2]) Minami. Zeitschrift für Biochemie, 39, 355—380.
[3]) Biochem. Zeitschrift IX, 1908. S. 1.

1 %iger Stärkekleisters wirken lassen. Weitere 6 Gläser wurden genau wie die vorigen vorbereitet, aber in jedes noch 0,5 ccm der Ätherextraktemulsion gegeben, ebenso noch weitere 6 Gläschen, welche mit 0,5 ccm Phosphatidemulsion versetzt wurden. Die Einwirkungsdauer betrug 30 Minuten bei einer Temperatur des Wasserbades von 38°. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Menge der 0.6 %igen Diastaselösung		0.5 ccm Aether-extraktemulsion	+ 0.5 ccm Phosphatidemulsion
0,25 ccm	+	+	+
0,15 ccm	+	+	+
0,1 ccm	limes	+	+
0,08 ccm	—	limes	limes
0,06 ccm	—	—	—
0,04 ccm	—	—	—

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei Zugabe von Ätherextrakt oder Phosphatidemulsion eine Verstärkung der Diastasewirkung eintritt. Es kommt also dem Malzphosphatid eine gewisse, wenn auch schwache aktivierende Wirkung auf die Diastase zu. Darauf ist wahrscheinlich auch die geringe Tendenz, die Verzuckerungszeit abzukürzen bei obigem Maischversuch zurückzuführen.

Untersuchung der Aceton-Aetherlösungen.

Die von der Reinigung des „Alkohol"-Malzphosphatides herrührenden Aceton-Ätherlösungen wurden vereinigt und abdestilliert. Der restierende, ölige Rückstand wurde durch dreistündiges Erhitzen im Vakuum von den letzten Resten noch eingeschlossenen Acetons und Äthers völlig befreit. Nach dem Erkalten hatte die Substanz eine schmalzartige weiche Konsistenz und einen aromatischen Geruch. Ihrem ganzen Aussehen nach hatte man es hier mit einem fettartigen Körper zu tun.

Die Verseifungszahl war 177,8.

1,9392 g verbrauchten 12,29 ccm $\frac{n}{2}$ KOH.

Die Säurezahl war 53,7.

2,3000 g verbrauchten 22,0 ccm $\frac{n}{10}$ alkoh. Kali.

Die Säurezahl von 53,7 multipliziert mit dem Faktor 0,5027 ergibt den Gehalt an freien Fettsäuren berechnet als Ölsäure = 27 %.

Die geringe Asche der Substanz gab schwache Phosphorsäurereaktion.

Es handelte sich nun darum, dieses Rohfett durch geeignete Lösungsmittel zu fraktionieren. Dies gelang jedoch nicht, denn Eisessig, Äther, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Benzol lösten die Substanz völlig auf. Selbst Aceton und Methylacetat lösten alles bis auf eine minimale Opaleszenz auf.

Es zeigte sich aber, daß die alkoholische Lösung des Rohfettes beim starken Abkühlen einen flockigen Körper ausschied, so daß dadurch ein Mittel gefunden war, eine Trennung des Fettes herbeizuführen. Es wurde demgemäß die Gesamtmenge des Rohfettes (ca. 60 g) in 800 ccm Alkohol gelöst und in einem Apparat, der besonders für Filtrationen von Fetten und Ölen bei niedriger Temperatur konstruiert war, unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch filtriert. Nachdem fast aller Alkohol abfiltriert war, wurde noch einige Male mit stark gekühltem Alkohol nachgewaschen, bis die letzten Tropfen des Filtrats nahezu wasserhell waren. Bei der Filtration bei ca. -10^0 hatte man folgende Fraktionen erhalten:

Im Apparat war auf dem Filter ein sulziger, fester Rückstand geblieben. (Fett I).

Das alkoholische Filtrat hatte sich nach einigem Stehen in zwei Schichten getrennt. Oben eine alkoholische braune Lösung und unten eine dickflüssige, tief dunkelbraune ölige

Schicht, von der aus beim Umschwenken des Gefäßes Schlieren in die alkoholische Lösung übergingen (Öl II).

Alle drei Fraktionen wurden am Wasserbad vom Alkohol befreit und im Vakuum noch zwei Stunden getrocknet. Nach dem Erkalten war das Fett I festgeworden, die alkohollösliche Fraktion war halbfest und das Öl II blieb flüssig.

Alle drei hatten in der Kälte einen eigentümlichen, angenehm aromatischen Geruch, der beim Erwärmen einem weniger angenehmen Platz machte. Fett I und Öl II wurden im folgenden näher untersucht.

Fett I.

Die Verseifungszahl war 174,5, die Jodzahl 99,8.

Die Gesamtmenge des Fettes (ca 25 g) wurden eine Stunde lang mit alkoholischem Kali verseift und der Alkohol am Wasserbad abgedampft. Der Rückstand wurde im Wasser gelöst und zweimal die Lösung zur Entfernung des Unverseifbaren ausgeäthert. Auf Zusatz von etwas Alkohol trennten sich die Schichten jedesmal ganz glatt. Die ausgeätherte Seifenlösung wurde am Wasserbad eingedampft, in Alkohol gelöst und mit einer heißen, alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt. Nach dem Erkalten wurden die Bleiseifen abfiltriert, mit 96 %igem und zuletzt noch mit absolutem Alkohol ausgewaschen und nach dem Lufttrocknen im Soxhletschen Apparat mit Äther, der etwas Petroläther enthielt, 8 Stunden extrahiert. Die in Lösung gegangenen Bleisalze der ungesättigten Säuren wurden nach dem Abdestillieren des Äthers mit Schwefelsäure zerlegt und ausgeäthert, der Äther filtriert, abgedampft und der Rückstand mit einem geringen Überschuß an KOH in die Kalisalze verwandelt. Dann wurden sie nach den Angaben von Lewkowitsch in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydiert. Nach beendigter Oxydation wurde mit schwefliger Säure der Überschuß des Permanganats entfernt, der gebildete Braun-

stein gelöst und zugleich die schwerlöslichen Oxysäuren in Freiheit gesetzt und als weißer flockiger Niederschlag ausgefällt. Sie wurden abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Nachdem sie einigermaßen lufttrocken geworden waren, extrahierte man sie mit sehr viel kaltem Äther (ca. 2 l). Die Ätherlösung wurde konzentriert und schied beim Abkühlen Kristalle aus, die nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 132° hatten. Danach sind sie Dioxystearinsäure, das Oxydationsprodukt der Ölsäure.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit sehr viel kochendem Wasser in Lösung gebracht und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Das Filtrat trübte sich sofort wieder unter Ausscheidung weißer Flocken, die unter dem Mikroskop aus schönen Prismen zusammengesetzt erschienen. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen schmolzen sie bei 165°, waren also Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), das Oxydationsprodukt der Linolsäure.

Dioxy- und Tetraoxystearinsäure waren in annähernd gleicher Menge vorhanden.

Die SO_2haltigen Filtrate obiger Säuren wurden mit Kalilauge neutralisiert, auf ca. 100 ccm eingeengt und wieder schwach angesäuert, wobei ein Geruch ähnlich dem der Valeriansäure auftrat. Durch Ausäthern konnte nur eine kleine Menge einer öligen Säure, nicht aber eine Linusinsäure erhalten werden.

Die in Äther unlöslichen Bleisalze der gesättigten Fettsäuren wurden am Wasserbad mit Schwefelsäure zerlegt und erhitzt, bis die Säuren als ölige Schicht oben aufschwammen. Nach dem Abkühlen wurde der Fettkuchen abgehoben, in Äther gelöst, die Ätherlösung filtriert, getrocknet und abdestilliert.

Der Rückstand, der einen Schmelzpunkt von 51° hatte, wurde in Alkohol gelöst und durch allmählichen Wasserzusatz sechs Fraktionen ausgefällt.

Die einzelnen Fraktionen hatten folgende Schmelzpunkte:

Fraktion	I	59°
„	II	57°
„	III	57°
„	IV	56°
„	V	54°
„	VI	50°

Eine Trennung der festen Fettsäuren war dadurch nicht gelungen. Ihren Schmelzpunkten nach bestanden die Fraktionen aus Gemischen von Palmitinsäure und Stearinsäure, welche, wie später noch bewiesen wird, tatsächlich die einzigen festen Fettsäuren des Malzfettes sind.

Öl II.

Dieses Öl war dunkelbraun gefärbt und hatte einen besonders starken aromatischen Geruch.

Die Verseifungszahl war 169, die Jodzahl 107. Um aus dem Öl ein eventuell vorhandenes ätherisches Öl zu isolieren, wurde es mit Wasser emulgiert und längere Zeit mit Wasserdampf destilliert. Das opalisierende Destillat wurde ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren einen Tropfen eines zähflüssigen, gelben Öles, das einen intensiven, jedoch nicht sehr angenehmen Geruch besaß.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit alkohol. Kali verseift und wie bei Fett I die Seifenlösung ausgeäthert.

Die am Wasserbad konzentrierte Seifenlösung schied beim Abkühlen einen äußerst feinen seidenglänzenden Niederschlag aus, der infolge der zähflüssigen Seifenlösung sehr schwer abzufiltrieren war. Beim Auswaschen wurde der Niederschlag völlig weiß. Unterm Mikroskop bot er das Bild feinster Nadeln dar. Die Substanz war in heißem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten wieder aus. Der

Schmelzpunkt war unscharf und lag in der Nähe von 150°. Bei höherem Erhitzen tritt fettiger Geruch auf. Die zurückbleibende Asche gibt starke Kalziumflammenreaktion. Da man es hier, den Eigenschaften des Körpers nach, mit dem Kalziumsalz einer Fettsäure zu tun hatte, wurde es mit Äther und Salzsäure zerlegt. Die Salzsäurelösung gab nach der Neutralisation mit Ammoniak und Versetzen mit Ammoniumoxalat einen deutlichen Niederschlag von Kalziumoxalat. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdestillieren einen öligen Rückstand, der schön kristallinisch in konzentrisch angeordneten Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt war 54°.

Diesen Befunden nach hatte man es hier mit einem Kalziumsalz eines Gemisches von Palmitin- und Stearinsäure zu tun.

Das Filtrat von diesem Kalksalz wurde dann wie bei Fett II mittels der Bleisalzäthermethode in flüssige und feste Fettsäuren getrennt.

Die flüssigen Fettsäuren, welche die festen an Menge übertrafen, lieferten bei der Oxydation weniger Dioxystearinsäure und etwas mehr Sativinsäure. Linusin- und Isolinusinsäure fehlten.

Die festen Fettsäuren wurden mit Alkohol in Lösung gebracht und durch Wasserzusatz fraktioniert gefällt. Die Schmelzpunkte waren folgende:

Fraktion	I	60°
„	II	58°
„	III	57°
„	IV	54°
„	V	50° (war gelb gefärbt).

Die einzelnen Fraktionen bestehen also wieder aus Gemischen von Palmitin- und Stearinsäure.

Untersuchung des Unverseifbaren.

Wie oben erwähnt, wurde die Seifenlösung von verseiftem Fett I und Öl II zur Gewinnung des Unverseifbaren

ausgeäthert. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde auch der bei der Trennung des Rohöls erhaltene alkohollösliche Anteil verseift und die Seifenlösung ausgeäthert. Alle Ätherlösungen wurden vereinigt, der Äther abdestilliert und der Rückstand nochmals 10 Minuten lang mit wässeriger Kalilauge verseift. Es wurde wieder ausgeäthert und nach dem Trocknen der Äther verdampft.

Der Rückstand war fest, hatte eine schöne gelbe Farbe, strahlig kristallines Aussehen und einen äußerst starken aromatischen Geruch. Die ganze Menge (3 g) wurde unter Rückfluß mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat zwei Stunden lang gekocht und der Acetylkörper durch Eingießen in Wasser ausgefällt, abgenutscht und mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde er nach den Angaben von Windaus[1]) in Äther gelöst und eine Bromeisessiglösung zugefügt. Es schieden sich jedoch keine Kristalle des Stigmasterinacetatbromides aus. Als aber die Lösung zur Entfernung einiger suspendierter Filterteilchen filtriert wurde, trat im Filtrat plötzlich eine gelbe Kristallisation ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit etwas Essigsäure ausgewaschen. Nach dem Trocknen hatte er einen Schmelzpunkt von 108°. Der Körper löste sich äußerst leicht in Chloroform und wurde daraus unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 113° stieg. Die Kristalle waren warzenförmige Sphärokristalle mit teilweise poligonaler Struktur. Durch weitere fraktionierte Kristallisation wurden drei Fraktionen erhalten mit den Schmelzpunkten 108°, 111—112° und 113°. Der Körper war also auf keinen Fall das zu erwartende Stigmasterinacetatdibromid, denn dieses hat einen Schmelzpunkt von 211—212°. Erst nach langem Suchen in der einschlägigen Literatur konnte ein Körper gefunden werden, der mit dem unsrigen übereinstimmt. Es erwähnt nämlich Burian[2]), daß er aus Weizen- und Rog-

[1]) Berichte 39. IV. 4378.

[2]) Monatshefte für Chemie 18, 1897, 556.

genkeimen neben anderen Phytosterinen ein Phytosterin isoliert habe, das bei 127,5° und dessen Acetatdibromid bei 112° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem der 2 letzten Fraktionen unseres Körpers gut überein, ebenso auch die Kristallform, die von Burian als Sphärokristalle angegeben wird. Dieses Phytosterin ist von Burian Parasitosterin genannt worden, und ist nach seinen Derivaten und Konstanten als charakterisiertes Individuum zu betrachten, während es von mehreren Forschern als ein Gemisch eines höher und eines niedriger schmelzenden Phytosterins aufgefaßt wird.

Das Filtrat von obigem Parasitosterinacetatdibromid wurde am Wasserbad von überschüssigem Brom befreit und mit Eisessig und Zinkstaub unter dreistündigem Kochen zum Acetat reduziert. Das Acetat selbst wurde noch 2 Stunden mit alkoholischem Kali verseift. Beim Erkalten und auf Zusatz von etwas Wasser schied sich das Phytosterin aus, das noch aus Alkohol fraktioniert umkristallisiert wurde. Die beiden erhaltenen Fraktionen wurden durch Kristallisation aus Chloroform und Alkohol noch weiter gereinigt und hatten schließlich einen Schmelzpunkt von 134° bzw. 126°.

Die Fraktion vom Schmelzpunkt 134° war demgemäß Sitosterin, ein Phytosterin, das bis jetzt in allen Getreidearten gefunden wurde.

Die Fraktion vom Schmelzpunkt 126° mußte wiederum als Parasitosterin betrachtet werden.

Die in Äther-Aceton löslichen Bestandteile erwiesen sich also als ein Rohfett, das sich durch Verseifungszahl und Jodzahl nicht wesentlich von anderen pflanzlichen Fetten unterscheidet. Selbst vom Gerstenrohfett, für das Wallerstein (l. c.) eine Verseifungszahl von 182,1 und eine Jodzahl von 114 angibt, unterscheidet es sich nicht besonders. Bemerkenswert jedoch ist der Gehalt unseres Rohfettes an freien Fettsäuren = 27 %, im Vergleich mit Gerstenrohfett, das nach Stellwag[1])

[1]) Inauguraldissertation: Leipzig 1889.

einen Gehalt von nur 13,62 % freier Fettsäuren aufweist. Dies erklärt sich jedoch dadurch, daß der 80 %ige Alkohol eben nicht so viel Neutralfett, wohl aber desto mehr freie Fettsäuren aufzulösen vermag.

Das erhaltene Rohfett konnte durch Anwendung von Kälte in ein Fett und in ein Öl zerlegt werden, die sich beide nur durch ihren Gehalt an flüssigen Fettsäuren unterschieden, wie es auch in den Jodzahlen zum Ausdruck kommt.

Als unverseifbarer Begleiter konnte Sitosterin und Parasitosterin isoliert werden.

Anhang.

Untersuchung der von der Benzolextraktion herrührenden Aether-Acetonlösungen.

Da uns von der Reinigung des Gersten- und Malz-„Benzolphosphatides" her noch größere Mengen von Äther-Acetonlösungen zur Verfügung standen, die das gesamte Fett von extrahiertem Malz und Gerste enthielten, wurden sie noch einer näheren Untersuchung unterzogen, die eine Isolierung möglichst vieler Bestandteile des Malz- und Gerstenfettes zum Zwecke hatte.

Mit Gersten- und Malzfett befaßten sich früher schon Lermer, Stellwag und dann eingehender Wallerstein, der besonders die Veränderungen des Fettes bei der Keimung in Bezug auf Neutralfett, freie Säuren, Lecithin und Unverseifbares studierte. Auch beschäftigte er sich mit der Natur der Fettsäuren, die an der Zusammensetzung des Gersten- und Malzfettes beteiligt sind und fand dabei, daß die festen Fettsäuren wahrscheinlich aus einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure bestanden, während die flüssigen Fettsäuren sich aus Öl-, Linol- und Linolensäure zusammensetzten, wofür er jedoch keine ausführlichen Analysenbelege angibt.

Da er fand, daß die Fettsäuren des Malzes sich von denen der Gerste nicht unterschieden, vereinigte man die von der Gersten- und Malzextraktion herrührenden Aceton-Ätherlösungen und befreite sie durch Destillation vom Lösungsmittel. Der dickflüssige Rückstand wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, der Alkohol völlig am Wasserbad abdestilliert, die Seifen in Wasser gelöst und noch einige Zeit gekocht, um allen Alkohol zu verjagen. Nach dem Erkalten wurden die Natronseifen mit Kochsalz ausgesalzen und am Ventilator völlig getrocknet, so daß sie sich fein pulverisieren ließen. Das trockene Seifenpulver wurde im Soxhletapparat erschöpfend mit Äther extrahiert und der orangegelb gefärbte Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte kristallinisch, war von schöner orangegelber Farbe und hatte einen angenehmen aromatischen Geruch, den Extrakte aus Malz und Gerste mit organischen Lösungsmitteln immer aufweisen. Die Masse wurde in siedendem Alkohol gelöst und nach dem Behandeln mit Tierkohle durch einen Heißwassertrichter filtriert. Nach völligem Erkalten und längerem Stehen wurde von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert und durch weitere Konzentration des Filtrates noch eine weitere Kristallisation erhalten, die mit der ersten vereinigt wurde.

Das so erhaltene Phytosterin wurde durch nochmalige Umkristallisation aus Alkohol in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die eine bei 135, und die andere bei 127° schmolz, so daß hier wiederum Sitosterin und Parasitosterin vorliegt.

Die Mutterlaugen der Phytosterine hinterließen nach dem Abdestillieren des Alkohols einen gelbbraunen, pastenartigen Rückstand von intensivem Aroma. Er wurde zwecks Isolierung eines ätherischen Öles mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat war trübe und lieferte nach dem Ausäthern eine kleine Menge eines gelben, fast festen Körpers. Durch Umkristallisation aus Alkohol konnte man den Körper in Form rein weißer seidenglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 28° erhalten. Die chemische Natur des Körpers konnte

jedoch nicht ermittelt werden, da die Menge desselben äußerst gering war. Die Mutterlauge dieses Körpers hinterließ nach dem Verdampfen des Alkohols einen Tropfen eines ätherischen Öles von starkem, aromatischem Geruch.

Die im Destillationsgefäß zurückbleibende Emulsion wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift. Nach Vertreiben des Alkohols, Lösen in Wasser und Ausäthern erhielt man als Rückstand eine braune halbfeste Masse, die im Vakuum bei 15 mm fraktioniert wurde. Es wurde erhalten eine Fraktion von 175—185°, dann eine von 185—220° und zuletzt eine von 220—310°.

Die erste Fraktion, die kristallinisch erstarrte, wurde in Äther gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man rein weiße, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 28°. Von Acetanhydrid und auch von kalter Schwefelsäure wurden sie nicht angegriffen, wodurch die Substanz als ein Kohlenwasserstoff zu charakterisieren wäre. In Betracht käme hierbei das normal Oktadekan mit einem Schmelzpunkt von 28° und einem Siedepunkt von 181,5 bei 15 mm. Zu einer Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus.

Die zweite Fraktion bestand nur aus wenigen Tropfen, die die Phytosterinreaktion sehr stark gaben.

Die dritte Fraktion war halb ölig, halb fest und wurde durch Lösen in heißem Alkohol und Behandeln mit Tierkohle gereinigt. Aus der heißen Alkohollösung schieden sich beim Erkalten weiße Kristalle aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 137° schmolzen, also Sitosterin waren.

Das Filtrat des Sitosterins wurde verdunstet und der Rückstand zwecks Abscheidung von eventuell noch vorhandenem Phytosterin mit Acetanhydrid behandelt und die Lösung in Wasser gegossen. Die oben schwimmende ölige Schicht wurde abgehoben und mit Kalilauge verseift. Durch Ausäthern der alkalischen Lösung gewann man eine braune

salbenartige Substanz, welche beim Erwärmen einen ausgesprochenen Geruch nach Zedernholz annahm. Sie gab sehr stark die Reaktion auf Harzöl mittels Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure, in dem eine stark violettrote Färbung auftrat, die im Gegensatz zu Phytosterin mehrere Minuten stehen blieb, um dann in Schmutzig-grün umzuschlagen. Es dürfte demgemäß hier ein harzartiger Körper vorgelegen sein.

Die restierenden Fettseifen wurden in heißem 50 %igem Alkohol gelöst, mit Essigsäure genau neutralisiert und mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurden die Bleiseifen mit Äther mehrmals ausgekocht. Sowohl die ätherlöslichen wie auch die ätherunlöslichen Bleisalze wurden mit verdünnter Salzsäure am Wasserbad so lange erhitzt, bis die freien Fettsäuren als Öl obenauf schwammen.

Die ungesättigten Fettsäuren wurden nach dem Erstarren abgehoben, in Äther gelöst und mit Tierkohle behandelt, wodurch sie entfärbt und das in ihnen noch enthaltene Bleichlorid entfernt wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers hatten die Fettsäuren einen Schmelzpunkt von 52—53°. Sie wurden in Alkohol gelöst und durch allmählichen Wasserzusatz fraktioniert gefällt. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	I	Schmelzpunkt	63°
„	II	„	61°
„	III	„	61°
„	IV	„	61°
„	V	„	55°
„	VI	„	54°
„	VII	„	54°
„	VIII	„	53°
„	IX	„	53°
„	X	„	53°

Fraktion I hatte eine Säurezahl von 221. Die vereinigten Fraktionen II, III und IV hatten eine solche von 218; beide stimmen mit der der Palmitinsäure mit 219 gut überein.

(0,2797 g I verbrauchten 5,5 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,061776 g KOH).

(0,2830 g II, III und IV verbrauchten 5,5 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,061776 g KOH).

Fraktion V und VI hatte eine Säurezahl von 208.

(0,1892 g verbrauchten 3,5 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,039302 g KOH).

Fraktion VIII—X hatte eine Säurezahl von 211.

(0,2868 g verbrauchten 5,4 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,0606528 g KOH).

Diese Säurezahlen liegen zwischen denen der Palmitinsäure mit 219 und der Stearinsäure mit 197, so daß wir es hier mit einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure zu tun haben.

Das Bariumsalz der vereinigten Fraktionen II, III und IV hatte einen Bariumgehalt von 34,83 %, was mit dem theoretischen für Palmitinsäure = 34,90 gut übereinstimmt.

(0,5210 g $BaC_{16}H_{31}O_2$ lieferten 0,3083 g $BaSO_4$ = 0,1815 g Ba = 34,83 % Ba).

Es wurden nun die Fraktionen V—X vereinigt und nach Hehner und Mitschel[1]) zwecks Abscheidung der Stearinsäure behandelt. Die Methode beruht darauf, daß man das zu analysierende Fettsäuregemisch in einer bei 0° gesättigten alkoholischen Stearinlösung auflöst und bei 0° längere Zeit stehen läßt. Es scheidet sich dann die Stearinsäure aus, während die übrigen Säuren in Lösung bleiben. Auf diese Weise

[1]) Lewkowitsch. Chem. Technologie und Analyse der Fette und Oele.

behandelt, ergab unser Fettsäuregemisch nach 24stündigem Stehen bei 0° und öfterem Schütteln eine schön kristalline Ausscheidung, die in der Kälte abfiltriert und mit kalter, gesättigter Stearinsäurelösung ausgewaschen wurde. Nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuumexsikkator hatte die Säure einen Schmelzpunkt von 70° und eine Säurezahl von 199.

(0,1720 g verbrauchten 3,05 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,0342576 g KOH).

Die Substanz war also reine Stearinsäure.

Die flüssigen Fettsäuren wurden ebenfalls in ätherischer Lösung mit Tierkohle behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben sie als ein braunes Öl von schwachem, angenehmem Geruch zurück, ihre Jodzahl war 151.

Sie wurden nach Lewkowitsch mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert und lieferten Dioxystearinsäure, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 135° hatte.

Die Säurezahl war 177.

(0,2500 g verbrauchten 3,95 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,0443664 g KOH).

Theoretisch 177.

Außerdem wurden durch Kristallisation aus ca. 4 Liter kochendem Wasser eine größere Menge von Tetraoxystearinsäure = Sativinsäure erhalten, welche nach nochmaliger Kristallisation aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 167° statt 173° hatte, jedoch durch ihre Säurezahl von 161 sich als rein erwies.

(0,2440 g verbrauchten 3,5 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,039312 g KOH).

Theoretisch 160.

Das Filtrat von Dioxy- und Tetraoxystearinsäure wurde mit NaOH neutralisiert und bei schwach alkalischer Reaktion auf ca. 200 ccm konzentriert. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure trat wieder der eigentümliche, an Valeriansäure erinnernde Geruch auf, während gelbliche Flocken ausfielen. Sie wurden abfiltriert, etwas ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach dem Trocknen kochte man sie mit Äther aus und filtrierte ab. Der Filtrierrückstand wurde zunächst aus wenig absolutem Alkohol und dann noch aus siedendem Wasser umkristallisiert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Die Substanz war blendend weiß, hatte unterm Mikroskop das Aussehen rhombischer Kristalle und schmolz bei 200° und hatte eine Säurezahl von 148.

(0,0495 g verbrauchten 0,65 ccm $\frac{n}{5}$ KOH = 0,0073008 g KOH).

Linusinsäure = Hexaoxystearinsäure erfordert einen Schmelzpunkt von 203° und eine Säurezahl von 148. Die Säure ist also mit Linusinsäure identisch, wodurch das Vorhandensein der Linolensäure bewiesen ist.

Die Lösung, von der die Linusinsäure getrennt war, wurde ausgeäthert und mit den Ätherlösungen, welche vom Auskochen der Linusinsäure herrührten, vereinigt und der Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Wasser gelöst und von wenig Ungelöstem abfiltriert. Die stark sauer reagierende Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt. Es fiel ein weißer, schwerer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. Beim Trocknen im Vakuumexsikkator über P_2O_5 wurde das Salz hornig und färbte sich schwach bräunlich. Die Menge des Salzes betrug 0,2081 g und lieferte beim Veraschen und Glühen 0,0903 g Ag = 43,39 % Ag.

Pelargonsaures	Ag $C_9H_{17}O_2$ Ag	erfordert	40,8 % Ag
Caprylsaures	Ag $C_8H_{15}O_2$ Ag	„	43,01 % Ag
Oenanthylsaures	Ag $C_7H_{13}O_2$ Ag	„	45,6 % Ag

Der gefundene Wert stimmt mit dem des caprylsauren Silbers einigermaßen überein. Die Säure war also der Hauptsache nach Caprylsäure, welche vermutlich durch eine zu weit gehende Oxydation der Öl- oder Linolsäure unter Sprengung der Kette entstanden ist. Nach Ulzer-Klimont fand man unter den Oxydationsprodukten der Ölsäure die Caprylsäure auf.

An der Zusammensetzung des Malz- und Gerstenfettes sind also beteiligt:

Von den ungesättigten Säuren, die Öl-, Linol- und Linolensäure (letztere nur in sehr geringer Menge).

Von den gesättigten Säuren, die Palmitin- und Stearinsäure.

Das Unverseifbare wird gebildet hauptsächlich von Phytosterin, daneben kommt ein harzartiger Körper und ein Kohlenwasserstoff, vermutlich Oktadekan, vor. Doch wäre möglicherweise das Auftreten des Kohlenwasserstoffes auf eine Zersetzung eines höhermolekularen Alkohols (z. B. des Oktadecyl-Alkohols) zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit seien in folgendem kurz zusammengefaßt:

Extrahiert man Malz mit 80 %igem Alkohol, so gehen folgende Körper in Lösung:

1. Der Eiweißkörper Bynin.

2. Ein Lipoid, das seinem Phosphor- und Stickstoffgehalt nach zur Gruppe der Diaminophosphatide gehört. Es ist besonders ausgezeichnet durch einen hohen Gehalt an Saccharose. Wie durch einen Vergleich mit dem entsprechenden Körper, den man durch Benzolextraktion aus dem Malz erhielt, nachgewiesen werden konnte, hatte man in

diesem Phosphatid ein sekundäres Produkt in Händen, das nach den Arbeiten Baskoffs als teilweise aus Zersetzungsprodukten bestehend zu betrachten ist. Diese Beobachtungen gaben den Anlaß dazu, die Beziehungen und das Verhalten der Phosphatide den Kohlehydraten gegenüber in physikalisch-chemischer Hinsicht etwas näher zu untersuchen.

Das Ergebnis der Versuche war, daß Phosphatide, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, Zucker, der in dem betreffenden organischen Lösungsmittel unlöslich ist, in beträchtlicher Menge aufzunehmen vermögen. Diese Aufnahme des Zuckers erfolgt nach einer Adsorptionskurve und ist durch die Kolloidnatur der organischen Phosphatidlösungen bedingt.

Über die Veränderung der Phosphatide bei der Malzbereitung konnte kein klares Bild gewonnen werden. Für den Brauprozeß haben die Phosphatide anscheinend wenig praktische Bedeutung, möglicherweise sind sie mit an der Aromabildung beteiligt.

3. Fette, die durch einen hohen Gehalt an freien Fettsäuren ausgezeichnet sind. Als Unverseifbares wurde Sitosterin und Para-Sitosterin gefunden.

4. Namhafte Mengen von Invertzucker und Saccharose.

5. Röst- und Aromastoffe.

Anhangsweise wurde noch das von der Benzolextraktion des Malzes und der Gerste herrührende Fett näher untersucht. Wallersteins Beobachtung, wonach die flüssigen Fettsäuren des Malzfettes sich aus Öl-, Linol- und Linolensäure zusammensetzen, wurde bestätigt. Seine Vermutung, daß die gesättigten Säuren aus Stearin- und Palmitinsäure bestünden, wurde durch eine durchgeführte Trennung beider Säuren bewiesen.